## ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 FÉVRIER 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN

#### MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. Jean-Jacques Trillat, élu Membre de la Section de Physique le 12 janvier 1959 en remplacement de M. Frédéric Joliot, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences mathématiques et physiques et M. Jean Wyart, élu Membre de la Section de Géologie le 19 janvier 1959, en remplacement de M. Charles Mauguin, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences chimiques et naturelles.

M. le Président donne lecture des Notes publiées au Journal Officiel de la République Française annonçant que, par décrets des 16 et 21 février 1959, leurs élections ont été approuvées; il leur remet la médaille de Membre de l'Institut et les invite à prendre place parmi leurs Confrères.

M. Gustave Ribaud signale à l'Académie la présence de M. Esmail Feylessoufi, Professeur à l'Université de Téhéran et à l'École Nationale supérieure d'Électrotechnique, Électronique et Hydraulique de Toulouse, et M. Maurice Fontaine celle de M. Radoslav Andjus, Directeur de l'Institut de Physiologie de Belgrade. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

CHIMIE MINÉRALE. — Sur la structure de l'hydrate de Van Bemmelen et sur l'existence d'une phase intermédiaire entre cet hydrate et le sesquioxyde de fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>γ. Note (\*) de M<sup>110</sup> Jeanine Thery, MM. Robert Collongues et Georges Chaudron.

L'hydrate de Van Bemmelen est obtenu par hydrolyse du ferrite de sodium Fe Na O<sub>2</sub> rhomboédrique. Des recherches récentes sur les ferrites de sodium ont permis de reprendre complètement l'étude de cette question. La composition de l'hydrate de Van Bemmelen a été déterminée. Sa maille cristalline se déduit par déformation d'une maille spinelle. On observe l'évolution de cette structure vers celle de Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub> γ stabilisé.

Dans une publication précédente, nous avons décrit le mode de préparation et les propriétés des ferrites de sodium : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O sous ses deux formes α-rhomboédrique et β-orthorhombique et 3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 Na<sub>2</sub>O (¹).

Ces ferrites sont susceptibles de s'hydrolyser en donnant naissance à des produits différents. Nous nous proposons dans cette Note d'étudier la structure et les propriétés du produit d'hydrolyse du ferrite de sodium Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O rhomboédrique (ou FeNaO<sub>2</sub>  $\alpha$ ). Ce produit d'hydrolyse est connu sous le nom d'hydrate de Van Bemmelen (²).

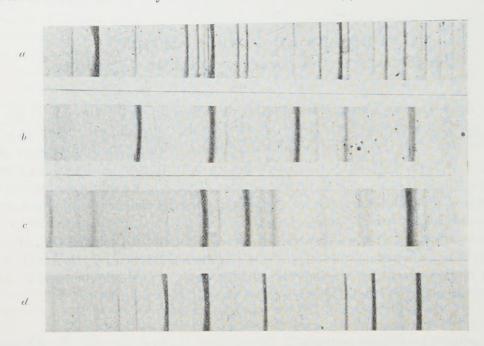


Fig. 1. — Diagrammes de Debye-Scherrer (rayonnement monochromatique  $\lambda_{K_{\alpha}}$ Co) de la goethite (a), de la lépidocrocite (b), de l'hydrate de Van Bemmelen (c) et du sesquioxyde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> $\gamma$  (d).

L'hydrolyse à la température ordinaire est extrêmement rapide. En moins de 5 mn, on observe la destruction totale du ferrite initial. Le produit d'hydrolyse obtenu est bien cristallisé. Le diagramme de Debye-Scherrer est totalement différent des diagrammes de la goethite et de la lépidocrocite (3), (4). Il présente au contraire certaines analogies avec le diagramme du sesquioxyde de fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\gamma$  (fig. 1).

Le produit obtenu après une hydrolyse de 5 mn est paramagnétique. Il évolue rapidement au cours de l'hydrolyse et il devient ferromagnétique (fig. 2).

Il se décompose par chauffage en perdant de l'eau (5) et donne alors naissance au sesquioxyde  $\mathrm{Fe_2O_3}$   $\gamma$ , dont la formation est révélée par une anomalie à 140° sur la courbe d'analyse thermomagnétique  $(fig.\ 2)$ .

Le sesquioxyde ainsi obtenu possède un point de Curie à une tempé-

rature très basse, 440°, et est doué d'une très grande stabilité. Il peut être chauffé sans décomposition jusqu'à 700°. Cette propriété remarquable doit être attribuée à la présence de ferrite de sodium en solution solide dans le sesquioxyde (\*). Au-dessus de 700°, cette solution solide se décompose en donnant naissance au sesquioxyde rhomboédrique et au ferrite

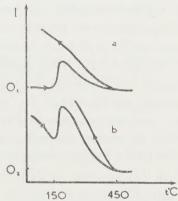


Fig. 2. — Courbes d'analyse thermomagnétique du produit d'hydrolyse du ferrite de sodium (hydrate de Van Bemmelen): a. produit initialement paramagnétique obtenu aprés une hydrolyse de 5 mn; b. produit initialement ferromagnétique obtenu après une hydrolyse d'une durée d'un mois.

FeNaO<sub>2</sub> β. A plus haute température, à 800° par exemple, le ferrite 3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 Na<sub>2</sub>O apparaît. On peut résumer ainsi ces différentes réactions.

(par recuit

TABLEAU I.

Nous avons déterminé la quantité de sodium contenue dans l'hydrate de Van Bemmelen par dosage aux rayons X en mettant à profit cette décomposition à 700° du sesquioxyde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> γ stabilisé. Nous avons préparé une série de mélanges étalons Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> α + FeNaO<sub>2</sub> β et nous avons comparé leurs diagrammes de Debye-Scherrer au diagramme du produit obtenu par chauffage à 700° de l'hydrate de Van Bemmelen.

Nos résultats (tableau II) montrent que la teneur en sodium du produit d'hydrolyse est très élevée, notamment dans les produits obtenus par une hydrolyse de courte durée.

#### TABLEAU II.

Durée de l'hydrolyse.	$\frac{\mathrm{Na_2O}}{\mathrm{Fe_2O_3}}$ .	$x = \frac{\mathrm{H_2O}}{\mathrm{Fe_2O_3}}.$	Formule approchée du produit obtenu.
5 mn	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	1, 1 < x < 1, 5 1 < x < 1, 3	4Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1,4Na <sub>2</sub> O, 4 à 6H <sub>2</sub> O 4Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O, 4 à 5H <sub>2</sub> O

La détermination de la teneur en eau de l'hydrate de Van Bemmelen a été effectuée par mesure de la perte de poids du produit chauffé jusqu'à 700°. Ces résultats sont imprécis, car il est impossible d'obtenir correctement le poids initial du produit d'hydrolyse qui évolue dès la température ordinaire.

Nous avons enfin déterminé la structure de l'hydrate de Van Bemmelen et étudié l'évolution de la maille cristalline au cours des traitements thermiques. Nous avons pu interpréter toutes les interférences du diagramme en admettant l'existence d'une maille orthorhombique dont les paramètres a, b, c sont indiqués dans le tableau III. Nous pensons que cette structure dérive simplement de celle du sesquioxyde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> γ. Il convient en effet de remarquer que la structure de l'hydrate de Van Bemmelen peut également être interprétée en prenant comme maille élémentaire un prisme droit à base losange dont les longueurs des arêtes a' et c' seraient voisines respectivement de 8,2 et 8,7 kx et l'angle α voisin de 85° (tableau III). La maille de l'hydrate de Van Bemmelen se déduit donc de la maille du sesquioxyde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> γ par une dilatation le long de l'axe c et une variation de l'angle des faces (100) et (010).

Lorsque le produit évolue au cours de l'hydrolyse, la maille se rapproche d'une maille cubique, la longueur de l'arête a' reste sensiblement constante, celle de l'arête c' diminue et l'angle  $\alpha$  se rapproche de 90°.

TABLEAU III.

	Maille élé	mentaire			
Durée	prisme droit		Traitement thermique		
de l'hydrolyse.	orthorhombique.	à base losange.	à 100°.	à 120°.	
		a'=8,21  kx	a' = 8,21	a' = 8,21	
5 mn	b = 6,09	c' = 8,85	c' = 8,79	c' = 8,70	
			$\alpha = 84^{\circ}56'$	$\alpha = 86^{\circ} 26'$	
	$ \begin{cases} a = 5,60 \text{ kx} \\ b = 5,99 \\ c = 8,61 \end{cases} $	a'=8,21  kx	a' = 8,21	a' = 8,21	
1 mois	$b = 5,99$	c' = 8,61	c' = 8,54	c' = 8,51	
	(c = 8, 61)	$\alpha = 86^{\circ} \circ 8'$	$\alpha = 87^{\circ} \circ 8'$	$\alpha = 87^{\circ}48'$	

On observe la même évolution de la structure au cours du chauffage du produit d'hydrolyse à 100 et 120°. La maille cristalline est d'autant plus proche d'une maille cubique que la température du traitement thermique est plus élevée (tableau III).

Le produit obtenu par des chauffages à des températures supérieures à 200° est cubique. Les équidistances du diagramme peuvent être interprétées comme celles d'un réseau spinelle, mais on observe certaines anomalies d'intensité. La raie (220), par exemple, dont l'intensité ne dépend que des facteurs de structure des atomes en positions tétraédriques, est extrêmement faible. Nous pensons que ces anomalies doivent être attribuées

à une occupation incomplète des sites tétraédriques dans la structure. Il convient de remarquer que dans le ferrite FeNaO<sub>2</sub> \( \pi \) les atomes de fer et de sodium occupent exclusivement des positions octaédriques.

Au cours du chauffage à plus haute température la structure évolue vers la structure spinelle vraie du sesquioxyde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> γ stabilisé. Nous étudierons dans une publication ultérieure la position de cette phase remarquable dans le diagramme d'équilibre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Na<sub>2</sub>O.

- (\*) Séance du 16 février 1959.
- (1) J. Thery et R. Collongues, Comptes rendus, 247, 1958, p. 2003.
- (2) VAN BEMMELEN, Z. anorg. Chem., 18, 1890, p. 126.
- (3) S. GOLDSZTAUB, Thèse, Paris, 1934.
- (\*) R. COLLONGUES, I. BEHAR et J. THERY, 16° Congrès International de Chimie pure et appliquée, Paris, 1957, Section de Chimie minérale, p. 85.
  - (5) G. CHAUDRON et A. GIRARD, Comptes rendus, 192, 1931, p. 97.
  - (6) A. MICHEL et G. CHAUDRON, Comptes rendus, 201, 1935, p. 1191.

SÉISMOLOGIE. — Enregistrements séismiques de grandes explosions dans les Alpes occidentales en septembre 1958. Note de M. Pierre Tardi.

Une première série d'expériences avait été organisée en 1956 par le Comité National français de Géodésie et Géophysique (Section de Séismologie) sous les auspices de la Commission Européenne de Séismologie (Sous-Commission des Explosions alpines) (¹). Ces expériences avaient comporté des tirs de charges de 1 à 10 t d'explosifs et avaient intéressé la zone plissée du Briançonnais.

Le programme de 1958 intéressait la zone cristalline des Alpes. Les tirs ont été exécutés (du 4 au 20 septembre) dans le massif granitique du Mercantour à 50 km au Nord de Nice, à partir du lac Nègre situé à 2 300 m d'altitude. La profondeur de ce lac (30 m) était suffisante pour permettre l'utilisation de charges concentrées posées sur le fond. Le nombre de tirs exécutés a été de six, les charges étant respectivement de 1, 5, 5, 10, 10 et 25 t.

L'organisation matérielle de ces expériences, compte tenu du poids des charges et du relief très accidenté, a rencontré des difficultés considérables, dont les moindres n'ont pas été la création de pistes (accessibles aux véhicules automobiles) et le cantonnement des hommes. Ces difficultés ont été surmontées en particulier grâce à l'appui de l'Électricité de France et des autorités locales (département, commune, Services des Ponts et Chaussées et des Eaux et Forêts, etc.).

D'importantes subventions ont été allouées au Comité National par le Centre National de la Recherche Scientifique (en particulier pour l'équipement) et par le Comité d'Action scientifique de Défense Nationale, qui a pris à sa charge une part importante des dépenses et est intervenu directement auprès des diverses autorités militaires intéressées. En particulier un détachement de soldats du Génie, sous les ordres de M. le Capitaine Peretti, était chargé de la manipulation et de la mise en place des explosifs ainsi que de l'exécution des tirs.

Un nombre important de grands Services, publics ou privés, outre ceux indiqués plus haut, avaient prêté leur concours pour l'organisation des expériences: Bureau International de l'Heure, Direction des Services radio-électriques des P. T. T., Service des Transmissions de l'Armée, Société « La Technique électronique » (²), Institut Géographique National, Service Central Hydrographique de la Marine, Institut électrotechnique national de Turin, etc.

L'ensemble de l'organisation était placé sous la direction effective de M<sup>me</sup> Yvonne Labrouste, Président de la Section de Séismologie du Comité National.

Équipes d'observation. — Le nombre total des équipes d'observations s'est élevé à 34, tant françaises qu'étrangères : 3 d'entre elles enregistraient en réflexion et 31 en réfraction. Pour la plupart de ces équipes les frais d'installation et de participation étaient supportées par l'organisme dont elles dépendaient.

Parmi les trois équipes de réflexion, deux d'entre elles opéraient en collaboration et étaient installées sur la piste d'accès du lac. Elles étaient fournies par la Compagnie Générale de Géophysique et par l'Institut Français du Pétrole. La troisième était organisée par l'Observatoire Géophysique de Trieste et opérait sur le versant italien du massif du Mercantour.

Les 31 équipes de réfraction se répartissaient comme suit :

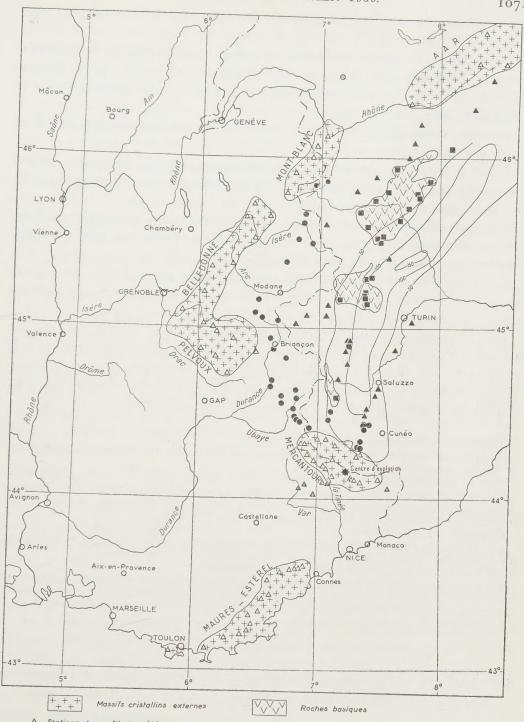
- 10 dix équipes allemandes dépendant de sept organismes différents (3);
- 20 une équipe anglaise (4);
- 3º quatre équipes italiennes (5);
- 4º une équipe suisse (6);
- 5º dix équipes de l'Institut de Physique du Globe de Paris (7);
- 6º quatre équipes de l'Institut de Physique du Globe de Strasbourg;
- 7º une équipe du Service Central Hydrographique de la Marine.

En outre les stations séismologiques de Monaco et d'Oropa ont enregistré les explosions en liaison étroite avec l'ensemble des stations temporaires.

Profils. — Les équipes de réfraction se sont réparties le long de quatre profils (voir carte jointe).

10 un profil de référence extérieur au massif alpin et traversant les massifs cristallins de l'Estérel et des Maures;

2º un profil suivant la zone externe des Alpes et s'appuyant sur les



- △ Stations du profil de référence MAURES.ESTEREL et des massifs cristallins externes
- ▲ Stations sur du permien
- Stations de la zone interne plissée
- A Stations de la zone interne des massifs cristallins et schistes tustrés
- Stations de la zone d'anomalie positive de la gravité sur des roches basiques

massifs cristallins du Mercantour, du Pelvoux, de Belledonne, du mont Blanc et de l'Aar;

3º un profil suivant la zone plissée et constituant dans sa partie comprise entre le lac Nègre et le Camp des Rochilles, sur 125 km, un profil inverse de celui de 1956 (au-delà des Rochilles, le profil a été prolongé vers le Nord-Est, jusqu'au lac Majeur);

4º enfin, un profil Nord longeant, en Italie, la zone d'anomalies positives

de la gravité.

Il est à noter que la plupart des séismographes de réfraction, munis d'amplificateurs électromagnétiques ou électroniques, avaient des amplifications maxima comprises entre 2.10<sup>5</sup> et 5.10<sup>6</sup>.

Résultats obtenus. — Les conditions expérimentales ont été dans l'ensemble bien meilleures que celles qu'on avait pu réaliser en 1956 et toute

l'entreprise s'est déroulée à la satisfaction générale.

Les profils de réfraction ont pu être prolongés jusqu'à plus de 300 km de la zone des tirs. Des enregistrements ont été obtenus en 149 stations

sur ces profils (77 en France, 72 en Italie et en Suisse).

Les résultats, qui sont en cours de dépouillement, seront mis au net au cours d'une réunion internationale convoquée à Paris (Château de Gifsur-Yvette) du 1<sup>er</sup> au 3 avril. Ils feront l'objet d'une publication commune, qui rassemblera les résultats obtenus en 1958 avec ceux obtenus en 1956. Il en sera rendu compte à l'Académie en temps opportun.

(1) Comptes rendus, 243, 1956, p. 1089.

(2) Plus spécialement pour les enregistrements destinés à déterminer l'instant précis

de chaque explosion.

(\*) Amt fur Bodenforschung, Hanovre (trois équipes); Institut de Géophysique de la Bergakademie Clausthal; Université de Hambourg; Université de Munich (deux équipes); École Supérieure Technique d'Aix-la-Chapelle; Service Séismologique de Bade-Wurtemberg, Stuttgart; Société de prospection « Prakla » de Hanovre.

(1) British Petroleum.

(5) Institut de Géophysique appliquée de Milan; Observatoire Géophysique de Trieste (deux équipes); Société italienne des Pétroles, AGIP Mineraria, Milan.

(6) Société des Recherches Géophysiques de Zurich.

(7) Avec le concours de divers organismes : Centre d'études géophysiques; Laboratoire de Bellevue du C. N. R. S.; Bureau de Recherches Géologiques, Géophysiques et Minières; Centre Scientifique et Technique du Bâtiment; Compagnie française des Pétroles; Compagnie française de prospection sismique.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — Embryogénie des Caprifoliacées. Développement de l'embryon chez le Sambucus nigra L. Note (\*) de M. René Souèges.

Chez le Sambucus nigra, comme chez le Symphoricarpos occidentalis, se constitue une tétrade en B<sub>1</sub> ou B<sub>2</sub> ou C<sub>2</sub>. Celle-ci représente le cas général; elle permet les plus étroits rapprochements avec les Polémoniacées et les Solanacées; elle sépare, par contre, le Sambucus de l'Adoxa, qui, par ses tétrades en B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> reste néanmoins apparentée aux autres Caprifoliacées.

Torsten Lagerberg (¹), après avoir comparé les diverses données résultant de l'étude du Sambucus racemosa L. et de l'Adoxa Moschatellina L., relève, entre ces deux plantes, 16 termes de rapprochement, parmi lesquels on peut citer ceux qui se rapportent : 1° à la formation du gynécée; 2° à la disposition de l'ovule; 3° à la présence d'un seul tégument; 4° à la construction du nucelle; 5° au développement du sac embryonnaire; 6° au comportement du tube pollinique; 7° à la différenciation d'une assise digestive (tapis) aux dépens de la couche cellulaire interne du tégument.

A la suite de ses comparaisons, Lagerberg émet l'opinion que, si K. Fritsch, en 1891, avait repoussé toute idée d'étroite parenté de l'Adoxa avec tout autre genre du règne végétal, il y avait cependant, entre le Sambucus et l'Adoxa, malgré quelques divergences, des analogies évidentes, qu'il n'y avait pas lieu, par conséquent, de faire de l'Adoxa une famille particulière et qu'on pouvait considérer cette plante comme une bonne Caprifoliacée devant être placée, sans hésitation, avec les Sambucus, dans la sous-famille des Sambucées.

Les lois de l'embryogénie n'ont pu, jusqu'à ce jour, être prises en considération dans la discussion; sans doute permettront-elles de mieux fixer nos idées sur les affinités des plantes dont il s'agit.

Des précisions ont été apportées dernièrement (²) sur le développement de l'embryon de l'Adoxa Moschatellina; il a été démontré que les formes embryonnaires de cette espèce dérivaient les unes d'une tétrade en B<sub>1</sub>, les autres d'une tétrade en B<sub>2</sub>, et se rattachaient au type fondamental du Geum urbanum L. Chez le Lonicera biflora Desf. (³), on a rencontré seulement une tétrade en B<sub>1</sub>, avec des proembryons se rapportant au même archétype mais construits de la manière la plus irrégulière. Chez le Symphoricarpos occidentalis Hook. (⁴), la tétrade est parfois également en B¹, mais le plus généralement en C₂, celle-ci permettant de rattacher les formes qui en dérivent au type embryonomique du Polemonium cæruleum L. (⁵). Enfin, chez le Leycesteria formosa Wall. (⁵), comme chez le Symphoricarpos, la tétrade est encore dans quelques cas en B₁, mais le plus souvent en C₂, celle-ci entraînant les mêmes rapports.

On reconnaîtra que les résultats qu'apportent ces rigoureuses observations offrent quelque confusion, qu'accentuent, en outre, les fréquentes irrégularités dans l'édification des formes et leurs variations chez les individus; de là, des interprétations fort divergentes et, en outre, des incertitudes flagrantes, qu'on ne pourra dissiper qu'en examinant un très grand nombre d'espèces.

Pour répondre aux rapports de l'Adoxa et des Sambucus, j'ai choisi pour exemple le Sambucus nigra L., très voisin du Sureau rouge, qui a été pris par Lagerberg comme base de ses comparaisons.

Ces figures 1 à 5 permettent de voir comment prend naissance la tétrade en C<sub>2</sub> d'où dérivent la quasi totalité des formes embryonnaires rencontrées. En 6, se trouve représentée une fausse tétrade linéaire qui résulte de la division très précoce de l'élément ci de la triade figurée en 3, les deux blastomères ca et m de cette triade étant encore indivis.

Un proembryon octocellulaire normal (fig. 12) prend naissance par bipartitions des quatre éléments de la tétrade; les deux éléments, cd d'abord (fig. 7), puis m (fig. 10) se segmentent longitudinalement, tandis que, peu après, cc prend une cloison verticale plus ou moins inclinée et ci, une paroi transversale faisant apparaître les deux blastomères n et n'.

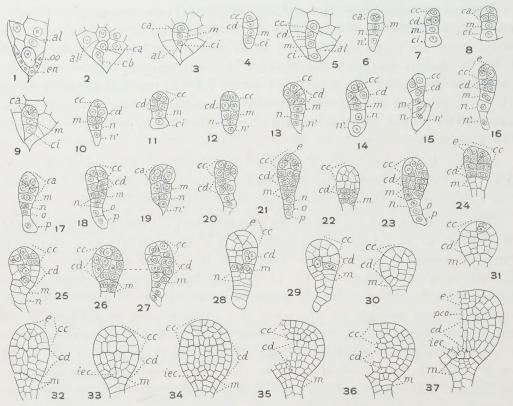


Fig. 1 à 37. — Sambucus nigra L. — Les principaux termes du développement de l'embryon. oo, oospore; al, albumen; en, épiderme nucellaire; ca et cb, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; cc, cellule terminale de la tétrade linéaire ou partie cotylée sensu lato; cd, cellule subterminale de la tétrade ou partie hypocotylée; m, cellule intermédiaire de la tétrade ou portion centrale de la coiffe; ci, cellule inférieure de la tétrade ou suspenseur sensu stricto; e, épiphyse; pco, partie cotylée sensu stricto; n et n', cellules filles de ci; o et p, cellules filles de n'; iec, cellules initiales de l'écorce au sommet radiculaire. En 26 et 27, deux coupes voisines d'un même proembryon. (G×150.)

Un proembryon hexadécacellulaire (fig. 18), se constitue, à la quatrième génération, par de nouvelles bipartitions. Les divisions se produisent d'abord au niveau de l'étage cd (fig. 11, 13, 14); les deux éléments qui le composent peuvent parfois engendrer deux dyades cellulaires superposées (fig. 16) par segmentations transversales, mais, le plus souvent, l'un des deux se divise transversalement (fig. 11, 14 à gauche, 18 à droite) ou obliquement (fig. 13), tandis que l'autre prend une cloison verticale (fig. 18 à gauche).

Au niveau de cc, les cloisons sont l'une transversale (fig. 1), l'autre longitudinale et

séparent quatre éléments qui se disposent en tétraèdre, celui du sommet s'individualisant comme cellule épiphysaire (e). Pendant ce temps, en m, les deux cellules juxtaposées peuvent, par cloisons verticales méridiennes, donner quatre cellules circumaxiales (fig. 17, 18, 19), mais, en général, comme le démontrent les figures 21, 22, 23, 26, l'une des cellules d'abord juxtaposées se segmente transversalement et l'autre longitudinalement. Enfin, n et n', en 18, se sont divisées transversalement; le plus souvent n se segmente tout d'abord longitudinalement (fig. 17, 19).

La marche de la segmentation dans les divers étages du proembryon hexadécacellulaire est assez variable et ne peut être décrite avec précision. Dans les figures 21, 24, 28, 32, on voit nettement comment se comporte la cellule épiphysaire; mais les éléments qu'elle produit ne restent pas en général bien distincts des cellules voisines; celles-ci subissent des segmentations d'abord indifféremment tangentielles ou anticlines à direction tantôt transversale tantôt verticale, et donnent finalement naissance à la partie cotylée sensu stricto.

Pour ce qui est de l'étage cd, les proembryons des figures 22, 23 et 24 se rattachent à celui de la figure 16; ceux qui sont représentés en 20, 21, 25, 26 et 27, 29, procèdent de formes qui ont subi, aux étapes immédiatement précédentes, des divisions verticales ou obliques dans les deux blastomères juxtaposés du proembryon octocellulaire. Deux assises cellulaires régulièrement disposées (fg. 30, 31), puis trois (fig. 32, 33) apparaissent plus tard au niveau de cd; elles donnent naissance à la partie hypocotylée; les cellules centrales de la couche inférieure peuvent, dès ce stade, se différencier en initiales de l'écorce radiculaire.

Au niveau de m, les quatre éléments qu'on y observe (fig. 18), produisent, plus ou moins tôt, par divisions transversales ou obliques (fig. 21 à 24, puis 29, 30, 32, 34 à 36) deux assises qui représentent les deux premières couches du primordium de la coiffe, la couche supérieure selon toute apparence remplissant les fonctions d'assise calyptrogène (fig. 37).

Enfin, les blastomères n et n' se comportent diversement quant au nombre et à la direction de leurs segmentations; ils engendrent un suspenseur sensu stricto plus ou moins allongé, plus ou moins élargi (fig. 25, 28, 29).

Quelques formes aberrantes ont été rencontrées dont le mode de construction ne peut être interprété qu'en partant d'une tétrade en B<sub>2</sub>. Ainsi, en 9, les trois éléments supérieurs procèdent, d'une manière évidente, de deux cellules séparées par une paroi oblique dans ca. En 8, ce sont ces mêmes trois éléments qu'on observerait au sommet sur un plan vertical perpendiculaire à celui de la figure 9. En 17 et 19, la première cloison formée dans la cellule apicale semble avoir été tout d'abord plus ou moins inclinée sur la verticale et aurait été suivie de parois transversales amenant la séparation des deux étages générateurs de la partie cotylée s. lato et de la partie hypocotylée.

Les particularités suivantes se dégagent de l'étude embryogénique du Sambucus nigra: 1° la tétrade proembryonnaire appartient, exceptionnellement, à la catégorie B<sub>2</sub>, généralement à la catégorie C<sub>2</sub>; 2° aux dépens de la cellule terminale, cc, de cette dernière tétrade se constituent quatre éléments disposés en tétraèdre, dont l'un, au sommet, se comporte comme une cellule épiphysaire; 3° aux dépens de la cellule subterminale, cd, les processus de division, dans leurs variations, rappellent ceux qui ont été décrits chez certains Solanum; 4° la cellule intermédiaire, m, qui engendre la portion centrale de la coiffe, suit le plus souvent, dans la marche des segmentations, des règles qui, encore, ont été déjà observées chez certains Solanum et chez les Datura; 5° les initiales de l'écorce au sommet radi-

culaire tirent origine de la partie hypocotylée, leur différenciation se montrant néanmoins plus confuse et plus tardive que chez les Solanacées; 6° il apparaît des formes irrégulièrement construites qui offrent de frappantes analogies avec celles qu'on rencontre chez les Datura et qui doivent être rapportées pour la plupart à des différences de vitesse des segmentations dans les blastomères constitutifs des proembryons tétra-, octo- et hexadécacellulaires.

Ces quelques données permettent de déterminer avec précision les véritables rapports des *Sambucus* avec les groupements voisins, genres, familles ou alliances :

Chez les Caprifoliacées, c'est avec le Symphoricarpos occidentalis et le Leycesteria formosa que le Sambucus nigra présente le plus d'analogies : en général, même tétrade en C<sub>2</sub>, avec parfois des formes se rapportant à une tétrade en B<sub>1</sub> ou B<sub>2</sub>; mêmes processus de division, dans le blastomère cc.

Avec les Polémoniacées, c'est surtout sur ce dernier point que portent les analogies; sur d'autres, elles sont, en outre, assez bien caractérisées pour permettre de rapporter à l'archétype du Polemonium cæruleum L. (5) toutes les formes dérivées d'une tétrade en C2. Le tableau récapitulatif des lois du développement est le même que celui de l'archétype, avec cette seule différence que m engendre la portion médiane de la coiffe (co) et ci le suspenseur. Chez le Polemonium, m, en règle générale, se partage en deux éléments superposés d et f; seul l'élément d engendre la portion centrale de la coiffe.

Avec les Solanacées, les termes de rapprochement sont particulièrement frappants si l'on considère les genres qui, dans cette famille, s'écartent des lois régulières établies au sujet des Hyoscyamus. Dans les Datura, par exemple, la tétrade s'est montrée dans quelques cas en A2. En outre, le blastomère cc (ou l), au lieu de se partager par des cloisons verticales, peut se diviser transversalement comme le montrent les figures 67 et 85 (7), même obliquement, et donner naissance à quatre éléments qui se disposent en tétraèdre, de même que chez le Sambucus, comme on peut le voir dans les figures 69, 82, 84 et 86. Chez la Douce-amère, de semblables cloisons obliques conduisent à une disposition tétraédrique identique (fig. 208, 214); de même encore chez le Solanum sisymbrifolium Lam. (fig. 246, 247). Dans le blastomère cd (ou l'), au lieu de cloisons cruciales méridiennes. on peut observer, chez les Datura, des segmentations transversales (fig. 79, 82, 83, 84, 88) ou obliques (fig. 86, 97). Chez le Solanum Dulcamara, elles sont transversales dans les figures 198, 201, 203, 206, 207, 212 à 214), obliques dans la figure 211. Chez le Solanum sisymbrifolium, elles sont encore transversales en 235 à 237, 239, obliques en 246, 247 et 248. — Dans le blastomère m, on rencontre, chez les Datura, en 64 à 78, 94, 97, 98, 100, 102, 109, 110, les mêmes cloisonnements que chez le Sambucus. Chez le Solanum nigrum L., m offre des processus de segmentation et des destinées identiques (fig. 158, 159, 160, 161, 164 à 168) à ceux que présente le Sambucus; il en est de même chez le Solanum Villosum Mænch (fig. 188, 190, 191). Il faut reconnaître que ces diverses analogies dans les variations sont certainement l'indice d'étroites parentés.

Avec les Rubiacées, on peut relever les mêmes rapprochements et les mêmes variations, non pas certes au sujet du Richardsonia pilosa H. B. et K. (8), type régulier qui a contribué à démontrer l'identité absolue des lois régulières du développement chez les Rubiacées et les Solanacées, mais tout spécialement au sujet du Sherardia arvensis L. dont les formes se sont montrées si profondément disparates. Ainsi, chez cette espèce, en cc, les parois de segmentation ne sont pas toujours verticales, mais transversales comme l'attestent les figures 10, 11, 14, 16, 20 (9), ou encore obliques avec disposition tétraédrique des quatre éléments qu'elles séparent, comme le démontreraient les figures 27, 29, 30, 32, 37, 38; en cd, les cloisons de même sont transversales ou obliques dans les proembryons des figures 10 à 16, 20 à 25 et suivantes rappelant les directions qu'elles offrent chez le Sambucus dans les figures 16, 20, 22, 25.

H. Baillon (10) a distingué, chez les Rubiacées, 15 séries, la XIII étant celle des Chèvrefeuilles, la XIV celle des Sureaux, la XV celle de l'Adoxa; il n'élève au rang de familles ni les Caprifoliacées, ni les Adoxacées. D'après Ph. Van Tieghem (11), les Caprifoliacées se relient directement aux Rubiacées.

Quant aux relations de l'Adoxa avec les Sambucus, il faut reconnaître que l'Adoxa se sépare nettement du Sambucus nigra, puisque aucune de ses formes embryonnaires n'a pu être rattachée à une tétrade en C<sub>1</sub>, mais que, par sa tétrade en B<sub>1</sub>, la Moscatelline peut néanmoins s'apparenter aux Caprifoliacées qui offrent cette même tétrade, soit en règle générale, comme le Lonicera biflora Desf., soit à titre plus ou moins exceptionnel.

- (\*) Séance du 16 février 1959.
- (¹) Studien ü. d. Entwicklungsgeschichte u. system. Stellung der Adoxa Moschatellina L., Uppsala, 1909.
  - (2) R. Soueges, Comptes rendus, 243, 1956, p. 1376.
  - (3) R. Souèges, Comptes rendus, 221, 1945, p. 480.
  - (\*) R. Souèges, Comptes rendus, 227, 1948, p. 1066.
- (5) R. Souèges, Comptes rendus, 208, 1939, p. 1338; Bull. Soc. bot. Fr., 86, 1939, p. 289; Embryogénie et Classification, 3° fasc., p. 89, Hermann, Paris, 1948.
  - (6) P. CRÉTÉ, Comptes rendus, 237, 1953, p. 1432.
- (7) Les numéros de ces figures sont ceux des illustrations qui accompagnent mon Mémoire sur l'Embryogénie des Solanacées (Bull. Soc. bot. Fr., 69, 1922, p. 352, 365, 560-585).
  - (8) R. Souèges, Comptes rendus, 233, 1951, p. 5.

- (9) Les numéros de ces figures sont ceux de mon travail sur le Développement de l'embryon chez le Sherardia arvensis L. (Bull. Soc. bot. Fr., 72, 1925, p. 546-564).
  - (10) Histoire des plantes, 7, 1880, p. 257.
  - (11) Traité de Botanique, 2e édition, Paris, 1891, p. 1747.

AGRONOMIE. — Remarques sur l'évolution des populations de plantes adventices. Note de MM. Robert Longchamp, Roger Faivre-Dupaigre et Roger Gautheret.

L'emploi des herbicides sélectifs, l'extension ou l'introduction de certaines cultures et enfin l'usage des moissonneuses batteuses favorisent la pullulation des adventices, particulièrement de celles capables de résister aux désherbants. Ceci oblige à rénover les méthodes actuelles de désherbage.

Depuis une dizaine d'années on observe une modification très sensible de la nature et de la répartition des mauvaises herbes. Cette modification semble être la conséquence de l'emploi généralisé des désherbants sélectifs, de l'introduction ou de l'extension de certaines cultures et, enfin, de l'emploi de moissonneuses batteuses. Examinons ces trois types de facteurs :

1. Emploi des désherbants sélectifs. — Il y a un quart de siècle, alors que les traitements herbicides n'étaient encore pratiqués que discrètement, les plantes adventices avaient atteint un état d'équilibre car la concurrence réciproque des diverses espèces limitait l'extension de chacune d'elles. Cet équilibre fut rompu lorsque les agriculteurs commencèrent à utiliser systématiquement les herbicides sélectifs tels que les colorants nitrés ou les « hormones ».

Ces produits provoquèrent la destruction ou l'affaiblissement de certaines adventices et celles-ci furent progressivement remplacées par d'autres, qui étaient capables de résister aux désherbants utilisés. L'exemple le plus remarquable de ce type de déplacement d'équilibre fut observé sur le littoral breton. Dans cette région, les champs de céréales étaient infestés de Chrysanthèmes des moissons (Chrysanthemum segetum L.). L'emploi de certains colorants nitrés, le dinitrobutylphénol ou les dinitrocrésols, ont fait disparaître cette mauvaise herbe mais elle a été remplacée par la Folle-Avoine (Avena fatua L.) et l'Avoine à Chapelets (Avena bulbosa Willd.) qui, jusque-là, n'étaient pas parvenues à pulluler dans les terrains infestés de Chrysantèmes en raison de la concurrence exercée par cette adventice. L'envahissement des cultures par ces Graminées adventices ne tarda pas à poser un nouveau problème qui n'est pas encore convenablement résolu.

Un phénomène analogue s'est manifesté dans le Sud-Ouest par suite de l'emploi de la chloroaminotriazine (Simazine) pour le désherbage du Maïs.

Cette substance qui n'exerce aucune action sur le Maïs (sauf dans des conditions particulières encore mal connues) manifeste, par contre, une toxicité très forte à l'égard de la plupart des adventices associées à cette céréale.

Toutefois, quelques mauvaises herbes sont peu sensibles à ce nouveau désherbant.

C'est, par exemple, le cas des Liserons (Convolvulus arvensis L. et C. sepium L.), des Digitaires (particulièrement Digitaria sanguinalis Scop.) et surtout du Chiendent Pied-de-Poule (Cynodon Dactylon Pers.). Des traitements réalisés dans des terrains infestés de Panics (Panicum Crus-Galli L.) et de Sétaires (Setaria viridis P. B.) associés à de rares Liserons nous ont permis d'observer un rapide déplacement d'équilibre. A la dose de 3 kg à l'hectare la chloroaminotriazine détruisit totalement les Panics et les Sétaires, mais les Liserons se développèrent d'une manière exubérante et, moins de trois mois après le traitement, ils avaient envahi complètement les parcelles traitées. Dans d'autres terrains qui n'étaient infestés que de Panics et de Digitaires, les premiers seuls furent détruits et les Digitaires, quoique endommagées par la chloroaminotriazine, finirent par occuper toute la surface du sol.

Dans un troisième essai réalisé dans une parcelle où pullulaient des mauvaises herbes très diverses parmi lesquelles on remarquait quelques Chiendents Pied-de-Poule, la chloroaminotriazine détruisit toutes les adventices à l'exception de ces derniers qui se développèrent de telle façon qu'ils étaient plus abondants dans les parcelles traitées que dans les parcelles témoins. Dans tous les exemples que nous venons de citer le déplacement d'équilibre ne résultait pas de la stimulation d'une adventice donnée par la chloroaminotriazine mais de la suppression des espèces qui entraient en concurrence avec elle.

On a observé enfin des phénomènes analogues quoique moins rapides avec les « hormones », particulièrement les acides 2.4-dichlorophénoxyacétique (2.4-D) et 2-méthyl 4-chlorophénoxyacétique (MCPA). Des adventices se sont mises à pulluler d'une manière accrue à la suite de l'utilisation de ces produits. Ce fut le cas, par exemple, du Gaillet Gratteron (Galium Aparine L.) et de l'Agrostide (Agrostis Spica venti L.) dans les Blés de la région parisienne; des Sétaires, Panics et Digitaires dans les Maïs du Sud-Ouest; des Panics dans les Riz de Camargue; des Chénopodes, Matricaires (Matricaria inodora L. et M. Chamomilla L.) et Renouées (Polygonum Persicaria L.) dans les champs de Céréales de l'Aisne. Toutes ces adventices étaient naturellement peu sensibles aux « hormones ».

2. Extension ou introduction de certaines cultures. — Certaines plantes cultivées favorisent le développement d'adventices particulières. Ainsi, la généralisation de la culture du Colza a amplifié notablement le déve-

loppement du Vulpin (Alopecurus agrestis L.) qui l'accompagne habituellement. De même, l'introduction récente du Maïs dans la région parisienne
a favorisé le développement des Chénopodes. Enfin, la culture du Riz en
Camargue a provoqué une profonde modification de la flore. Les énormes
quantités d'eau douce apportées dans cette région ont progressivement
dessalé les terres, provoquant ainsi la régression des plantes halophiles.
Les grains de Riz ensemencés étaient mélangés à des graines des diverses
adventices caractéristiques des rizières et celles-ci ont pullulé rapidement.
La Camargue est maintenant envahie de Typhas, d'Alismas et surtout
de Panics. Parmi ces derniers, on trouve même une espèce nouvelle pour
la flore française et qui a été importée d'Italie : Panicum Hostii (Marsch.
Bieb.). Signalons d'ailleurs que l'extension et l'introduction de certaines
cultures (Riz, Maïs) ont entraîné des assolements déséquilibrés (cultures
répétées d'une céréale donnée dans un même terrain) ayant favorisé directement la pullulation des adventices associées à ces cultures.

3. Emploi de moissonneuses batteuses. — Tant que les agriculteurs ont utilisé des moissonneuses lieuses pour la récolte des céréales, ils ont évité de réensemencer les plantes adventices dont les graines ne se disséminaient pas spontanément avant la récolte, car ces adventices étaient transportées en dehors des terres. Par contre, les moissonneuses batteuses dont l'emploi s'est généralisé rejettent les graines des adventices à l'endroit même de la récolte et favorisent, en outre, leur dispersion.

On a pu constater un exemple très net de cette dispersion dans un champ situé sur le plateau de Saclay. En 1956, ce champ avait été ensemencé en Blé et l'on avait remarqué par places quelques taches de Vulpin. Le Blé fut récolté à la moissonneuse batteuse et l'année suivante il fut ensemencé en Lin, les lignes étant perpendiculaires au sens de la récolte de l'année précédente. Or, on observa la présence de Vulpin disposé en bandes perpendiculaires aux rangs de Lin, ce qui démontrait le rôle de la moissonneuse batteuse dans la dispersion de l'adventice.

Conclusion. — L'évolution des méthodes employées en agriculture a favorisé l'extension des mauvaises herbes si bien que l'emploi des désherbants sélectifs est désormais une nécessité impérieuse.

Toutefois, l'efficacité de ces désherbants n'est pas durable car ils modifient les populations adventices en sélectionnant les espèces capables de résister à leur action.

Pour éviter ces phénomènes de sélection il est opportun d'employer alternativement plusieurs types d'herbicides, par exemple les colorants nitrés et les « hormones » qui ne s'attaquent pas à la même gamme d'adventices. Cette pratique ne peut d'ailleurs être considérée que comme un palliatif car, en fait, la plupart des herbicides sélectifs actuellement utilisés détruisent surtout les Dicotylédones, si bien que les cultures sont progres-

sivement envahies par des Graminées. On devra donc, dans l'avenir, rechercher des produits capables de détruire sélectivement les Graminées adventices et s'efforcer de revenir à des assolements défavorables à la propagation des mauvaises herbes.

TOXICOLOGIE. — Étude du métabolisme du cyclohexane chez le Lapin. Note (\*) de MM. René Fabre, René Truhaut et Souheil Laham.

Isolement et caractérisation dans l'urine de Lapin intoxiqué par le cyclohexane de deux métabolites : a. cyclohexanone, identifiée par sa dinitro-2.4 phénylhydrazone (PF; comportement en chromatographie sur papier; spectre infrarouge); b. cyclohexanol, identifié par ses constantes physiques et celles de ses esters p-nitrobenzoïque et dinitro-3.5 benzoïque.

Deux d'entre nous ont montré, en collaboration avec M. Peron (¹), que, chez le Lapin et le Rat, dans les conditions d'intoxication à long terme par voie respiratoire qui intéressent l'hygiène industrielle, le cyclohexane se révélait considérablement moins nocif que le benzène, spécialement vis-à-vis des organes hémopoïétiques. Connaissant le rôle des transformations métaboliques du benzène dans l'orientation de ses effets toxiques (²), nous avons pensé que cette différence de nocivité, dont la mise en évidence a conduit à proposer le cyclohexane comme solvant de remplacement du benzène (³), pouvait résulter, au moins en partie, de différences de métabolisme. Les résultats obtenus par Filippi (⁴) plaident dans ce sens; ils permettent de supposer la formation, à partir du cyclohexane, de cyclohexanone, elle-même partiellement oxydée en acide adipique.

Mais Bernhardt (5), dans ses expérimentations sur le Lapin et le Chien, n'a pu déceler aucun de ces composés. Cependant, deux d'entre nous (1), mettant en contact des pulpes d'organes (foie et rein de Mouton ou de Bœuf) avec du cyclohexane à 37°, ont pu mettre en évidence la production d'un composé entraînable par un courant d'air chaud et donnant la réaction colorée des substances à groupe carbonyle avec le méta-dinitrobenzène en milieu alcalin.

Les recherches, dont cette Note résume les résultats, ont été conduites sur le Lapin. Six animaux, d'un poids variant entre 2,500 et 2,700 kg,

soumis à un régime synthétique équilibré, reçoivent pendant 5 jours 2 ml par jour de cyclohexane pur administré à l'aide d'une sonde stomacale sous forme d'un mélange à VE avec de l'huile d'olive officinale. Les urines recueillies sont concentrées sous vide, sans dépasser 40°, à environ le quart de leur volume. Nous y avons caractérisé la cyclohexanone et le cyclohexanol.

- 1. Isolement et caractérisation de la cyclohexanone. Après centrifugation, les urines concentrées sont neutralisées par HONa N/10 et soumises à une extraction continue par le tétrachlorure de carbone, dans un appareil du type Lormand-Fayolle. Après séparation, la phase solvant est concentrée, à basse température, à faible volume (25 ml pour 250 à 500 ml d'urine soumise à l'extraction). On ajoute alors goutte à goutte de la solution de dinitro-2.4 phénylhydrazine à 0,1 % dans l'alcool à 95° refroidie à 0° et on abandonne plusieurs jours à la même température. Nous avons pu isoler ainsi un précipité semi-cristallin rouge orangé dont le P. F.: 160° est très voisin de celui (162°) de la dinitro-2.4 phénylhydrazone de la cyclohexanone (préparée synthétiquement). Nous avons pu démontrer que ce précipité cristallin était constitué en majeure partie par cette dernière.
- a. Par chromatographie descendante sur papier Whatman n° 1, en opérant comparativement avec le produit synthétique, après dissolution dans l'acétate d'éthyle et en utilisant comme phase mobile un mélange de 8 vol d'éthanol à 95° et de 2 vol d'éther de pétrole (É 60-80°) selon Sykora et Prochazka (6). Sur les chromatogrammes obtenus à partir du produit isolé de l'urine des lapins intoxiqués, nous avons observé trois spots de  $R_f$  respectifs 0,12, 0,23, 0,43. Les spots correspondants aux  $R_f$  0,12 et 0,43 ont été retrouvés sur les chromatogrammes obtenus à partir d'urines de lapins non intoxiqués et l'un d'eux  $(R_f$  0,43) identifié à celui de la dinitro-2.4 phénylhydrazone de l'acétone ordinaire. Le spot correspondant au  $R_f$  0,23, dont l'intensité de coloration est très supérieure à celle des deux autres, est superposable à celui obtenu à partir de la dinitro-2.4 phénylhydrazone de la cyclohexanone préparée synthétiquement.
- b. Par spectrographie infrarouge. Le produit isolé a été purifié par dissolution dans l'acétate d'éthyle, évaporation, reprise par l'éthanol à 95° chaud, cristallisation par refroidissement et microsublimations répétées. Les cristaux jaune orangé obtenus, F 162°, ont été mis en suspension dans de l'huile de paraffine (Nujol) et leur spectre d'absorption infrarouge enregistré sur un appareil de Baird à prisme de sel gemme. Ce spectre s'est révélé absolument identique à celui obtenu à partir de la dinitro-2.4 phénylhydrazone de la cyclohexanone préparée synthétiquement.
- 2. Isolement et caractérisation du cyclohexanol. Les urines concentrées sont, après neutralisation, soumises pendant 48 à 72 h à

l'extraction par l'éther; après séparation, la phase solvant est évaporée et, dans le résidu obtenu, on précipite les glucuronides par addition goutte à goutte d'une solution aqueuse saturée d'acétate basique de plomb. Le précipité recueilli sur filtre Gooch est, après plusieurs lavages à l'eau distillée, mis en suspension aqueuse et décomposé par H<sub>2</sub>S. Après élimination de SPb par filtration et de H<sub>2</sub>S en excès par un courant d'azote, le filtrat, où la présence de conjugués glucuroniques est facile à mettre en évidence par chromatographie sur papier, est soumis à l'hydrolyse



par SO<sub>1</sub>H<sub>2</sub>N, 1 h au bain-marie bouillant. Après neutralisation par la soude, on procède à une extraction par l'éther. Après séparation, la phase solvant est purifiée par agitation avec du noir Norit, desséchée sur SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> anhydre et évaporée à la chambre froide (4° environ). Dans le résidu, nous avons pu identifier le cyclohexanol par ses constantes physiques : É<sub>760</sub> 160-161°; Ind. ref<sup>20</sup><sub>1</sub>: 0,9625-0,9626, et par sa transformation en p-nitrobenzoate (F 113-114°) et dinitro-3.5 benzoate (F 50°) qui, mélangés aux produits purs préparés synthétiquement, ne provoquent aucun abaissement de leur P. F.

La signification de la caractérisation de la cyclohexanone et du cyclohexanol dans les urines de lapins intoxiqués au cyclohexane sera discutée en détail dans un Mémoire ultérieur.

- (\*) Séance du 16 février 1959.
- (1) R. Fabre, R. Truhaut et M. Péron, Arch. Mal. Prof., 13, 1952, p. 437-448.
- (2) R. Fabre et R. Truhaut, Ann. Méd. Lég., 29, 1949, p. 233-273.
- (3) R. Fabre et R. Truhaut, C. R. XIº Congrès Internat. Médecine du Travail, Naples, 1954, p. 137-216.
  - (4) F. FILIPPI, Arch. Farm. Sperim., 18, 1914, p. 178-211.
  - (5) K. Bernhardt, Z. Physiol. Chem., 256, 1938, p. 49-58.
  - (6) V. Sykora et Z. Prochazka, Chem. Lysti, 47, 1953, p. 1674-1675.

(Laboratoire de Toxicologie et d'Hygiène industrielle de la Faculté de Pharmacie de Paris.) PHYSIQUE SOLAIRE. — Sur la structure et le mécanisme des taches solaires.

Note (\*) de M. Alexandre Dauvillier.

L'auteur montre comment le champ magnétique des taches est engendré par la torsion mécanique d'une couronne de filaments, de la nature de l'arc, constituant la pénombre.

1. Nous avons suggéré en 1932 (¹) que les phénomènes constituant l'activité solaire étaient, non de nature thermodynamique, mais électro-dynamiques, et avons réuni, depuis cette époque, nombre d'arguments en faveur de cette conception. La granulation photosphérique était considérée comme une décharge électrique de la nature de l'arc. Le niveau isotherme, où l'hydrogène atomique neutre subit l'ionisation thermique, est le siège d'une pression électronique dirigée vers la surface et constitue un générateur thermoélectrique, du type de l'arc à cathode chauffée indirectement, étudié par Medicus et Wehner (²). Il produit un courant, sans source électrique extérieure, et se comporte comme une machine thermique dont la source chaude est la radiation interne et la source froide, la surface de la photosphère ou des taches. Son rendement thermodynamique serait donc fort élevé. L'apport d'électrons en surface est responsable de la formation d'ions négatifs d'hydrogène H<sup>-</sup>. Le courant est, vraisemblablement, fermé à travers les pores.

La résistance électrique de la photosphère étant faible et celle de l'arc étant négative, des forces électromotrices thermiques de quelques volts sont capables d'alimenter des courants de conduction très intenses engendrant des champs magnétiques puissants. Ceux-ci ont pour effet de produire la magnétostriction de la décharge, sous forme d'arcs élémentaires instables, concentrés en longs filaments brillants et fugaces. L'évaporation électronique produit un refroidissement local amenant leur extinction temporaire. Il se produit une oscillation de relaxation analogue, à une autre échelle, à l'arc sifflant. Ce sont là les caractères de la granulation qui représente ces filaments vus en bout.

2. La tache solaire ne relève, ni de la convection thermique, ni des effets magnétohydrodynamiques (effets dynamo) postulés par Gouy (³) et nombre d'auteurs. Ses propriétés sont celles de l'arc électrique de Davy brûlant dans un gaz.

Nous trouvons, dans celui-ci, une image parfaite et très simple de la tache : un faible effet mécanique initial — le courant d'air chaud ascendant — amorçant le phénomène électromagnétique, soit la prise de la forme d' « arc » ayant tendance à embrasser le flux magnétique maximum. L'effet mécanique ne fait qu'amorcer le phénomène, l'énergie étant empruntée

à la source électrique. Dans la tache solaire, l'effet mécanique n'est pas convectif, mais est dû à un tourbillon gazeux. L'énergie électromagnétique et la radiation sont empruntées à la source électronique chaude. La symétrie du champ magnétique est celle d'un tourbillon et toutes les tentatives faites depuis H. Faye, ont montré qu'il n'était pas possible de se passer de tourbillons gazeux. Nous avons indiqué, dans une précédente Note (4), comment ces tourbillons prenaient naissance, tous les 11 ans, dans les régions polaires et rendaient compte de la loi d'inversion de Hale.

Ce sont les filaments constituant la granulation qui, déformés selon des arcs de spirales, souvent apparents dans la pénombre des grandes taches, constituent le circuit magnétisant. Le champ magnétique est ainsi un effet statistique. Les filaments de la granulation et de la pénombre sont, nécessairement, orientés selon les lignes de force du champ. Comme l'a montré P. Villard dans le cas de la lumière positive, qui est aussi un plasma, le champ se renforce de lui-même du fait de cette orientation.

Le mécanisme a été éprouvé numériquement et à l'échelle, dans le cas d'une grande tache étudiée par Tacchini lors du fort maximum de 1873, et dans laquelle la pénombre affectait la forme d'une couronne spiralée fort nette. Dans cette tache, de 25 000 km de rayon, 200 filaments constituaient une vingtaine de spires magnétisantes. Un champ de 10<sup>3</sup> Gs aurait été produit par un courant élémentaire de filament de 2.10<sup>40</sup> A, correspondant à une conductibilité cent fois moindre que celle du cuivre. Le niveau d'ionisation de l'hydrogène est défini par la géométrie du champ magnétique, considéré comme étant celui d'un dipôle ponctuel. Il se situe à — 5 000 km, à la température de 10<sup>5</sup> °K et sous une pression de 17 atm, ce qui donne une échelle de hauteur de 10<sup>3</sup> km. L'application de l'équation de Saha, moins sûre dans ce cas, conduit à une profondeur moindre. Il en résulte, pour la profondeur du noyau de la tache, la valeur: — 2 000 km.

Selon cette conception, ce noyau est comparable à l'œil d'un typhon terrestre. La couronne de filaments doublement recourbés constituant la pénombre, peut, dans les grandes taches, être multiple, mais leur torsion spiralée n'est pas toujours apparente. On peut penser que la couronne active est alors dissimulée sous une couronne inactive non affectée par le tourbillon gazeux. Celui-ci peut persister dans le champ magnétique, puisqu'il est, essentiellement, formé d'hélium et d'hydrogène atomique neutres.

Ce mécanisme explique comment un groupe de petites taches enserrées dans la même pénombre, présentent la même polarité magnétique. La segmentation apparente d'une tache n'est due qu'au jeu des filaments photosphériques la recouvrant partiellement. On conçoit ainsi comment des taches peuvent naître, invisibles, sous la granulation photosphérique

qui les recouvre, lorsque le champ demeure faible. Lorsque celui-ci augmente, le voile de filaments orientés qui les recouvre se déchire en produisant l'aspect déchiqueté bien connu, alors que le tourbillon profond conserve sa circularité géométrique.

Ce mécanisme très simple semble applicable aux étoiles magnétiques variables, dans lesquelles des courants gazeux et des gradients thermiques sont susceptibles de s'inverser. Appliqué au champ général poloïdal solaire, (la courbure des filaments équatoriaux étant due à la rotation différentielle) il conduit à un champ polaire de l'ordre de l'unité, mais dont le sens est le même que celui de la Terre.

(\*) Séance du 16 février 1959.

- (1) A. DAUVILLIER, Rev. Gén. Électr., 21, 1932, p. 303, 477, 793; Comptes rendus, 198, 1934, p. 902.
  - (2) G. Medicus et G. Wehner, J. Appl. Phys., 22, 1951, p. 1388.
     (3) G. Gouv, Comptes rendus, 155, 1912, p. 608; 156, 1913, p. 512.
  - (4) A. DAUVILLIER, Comptes rendus, 246, 1958, p. 1945.

# MÉTÉOROLOGIE. — La variation diurne de la température en hiver dans l'Antarctique. Note (\*) de M. Jules Rouch.

A plusieurs reprises, j'ai signalé que, pendant les périodes de l'année où le Soleil est continuellement au-dessous de l'horizon, la température de l'air dans les régions polaires présente une variation diurne particulière : pendant les heures qui correspondent à la nuit, la température est nettement plus élevée que pendant les heures qui correspondent au jour (¹).

Aucune explication valable de cette onde diurne de température n'a été proposée à ma connaissance. Les nombreuses expéditions polaires récentes avaient des problèmes beaucoup plus intéressants à résoudre que la variation diurne de phénomènes aussi banals que la température de l'air au voisinage du sol. D'autre part, les expéditions polaires récentes ont très rarement publié les observations horaires de la température de l'air, mais seulement des observations toutes les 3 h, ce qui rend aléatoire l'étude des ondes de température.

Je dois cependant faire une exception pour l'expédition de la République Argentine qui a passé deux hivers successifs, en 1955 et 1956, à la station General Belgrano, située dans le Sud de la mer de Weddell par 77°59'S et 38°44'W. Le Soleil est resté pendant 110 jours consécutifs au-dessous de l'horizon.

Le Docteur Schwerdtfeger m'a communiqué la variation diurne de la température de l'air résultant de 47 jours d'hiver de ciel clair avec une vitesse du vent ne dépassant pas 5 Beaufort. Le tableau suivant donne les écarts horaires à la température moyenne des 47 jours considérés :

Heures..... 1. 2. 3. 4. 5. 6. 8. 12. Écarts de température.... 0,3 0,4 0,4 0,3 0,1 0, t = 0,30,2 -0,1 Heures..... 14. 15. 16. 17. 18. 19. 21. 23. 24. Écarts de température.... -0.3 -0.4 -0.6 -0.7 -0.5 0.0 0.1 0.0 0.10,1

La variation diurne est à simple période avec maximum à 2 à 3 h, et minimum à 16 h. L'amplitude de cette variation est de 1°,2.

Le Docteur Schwerdtfeger, en me communiquant ses observations, m'a fait connaître qu'il n'avait pas trouvé d'explication à cette variation diurne remarquable, et qu'il ne pensait pas qu'elle puisse être attribuée à un afflux d'air chaud provenant de régions situées à une latitude moins élevée.

Voici le texte même de la lettre du Docteur Schwerdtfeger, datée du 12 juin 1958 :

"While working with some series of hourly temperature values of the antarctic winter, I could not arrive at any sound hypothesis about the cause of the remarkable daily variation. But I should say that the idea of a periodical advection of warmer air from lower latitudes seems to me extremely unlikely."

(\*) Séance du 16 février 1959.

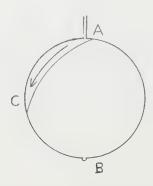
(1) Comptes rendus, 171, 1920, p. 866; 212, 1941, p. 94; 219, 1944, p. 95.

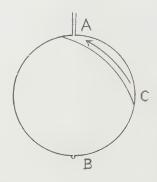
EMBRYOLOGIE. — Observations préliminaires sur l'orientation de l'embryon dans l'œuf d'Orvet (Anguis fragilis L.). Note de MM. Paul Ancel et Albert Raynaud.

Le déterminisme du plan de symétrie bilatérale de l'embryon a fait l'objet de nombreuses recherches dans les différentes classes de Vertébrés (Poissons, Amphibiens, Reptiles, Oiseaux et Mammifères). Nous avons projeté d'en faire l'étude sur une espèce d'Anguidé, l'Orvet (Anguis fragilis) que l'un de nous étudie, à d'autres points de vue, depuis quelques années à Sannois et chez lequel ce déterminisme n'a pas encore fait l'objet de recherches. Nous apportons dans cette Note nos premiers résultats qui concernent l'orientation de l'embryon dans l'oviducte.

L'aire embryonnaire de l'Orvet est située sur la face dorsale de l'œuf, près du mésentère dorsal; au stade auquel ont été effectuées nos observations, l'embryon occupe une aire de l'œuf située au niveau de la partie

latéro-externe de chaque oviducte; sur une section transversale de l'oviducte, la position de l'embryon correspond à celle de la ligne AC (fig. 1, A représentant le point d'insertion du méso-dorsal de l'oviducte); quand on ouvre l'abdomen de la femelle gravide, on constate que le point B, bourrelet ventral médian, est, pour chaque oviducte, légèrement écarté sur le côté latéro-externe de la mère, ce qui fait que l'embryon occupe dans l'oviducte une position presque dorsale.





Oviducte Droit

Oviducte Gauche

Fig. 1. — Schéma indiquant la position de l'embryon sur l'œuf, sur une section transversale de l'oviducte. A, point d'insertion du mésentère dorsal; B, bourrelet ventral du mésentère; AC, aire occupée par l'embryon; la position de l'embryon est représentée par la flèche, la pointe de la flèche indiquant l'emplacement de la tête de l'embryon.

Nous avons étudié d'une manière plus précise la position de l'embryon par rapport aux axes de l'œuf chez trois femelles gravides d'Anguis fragilis, capturées à Sannois, en juillet 1958; il y avait, au total 35 œufs dans les oviductes de ces femelles; ces œufs avaient une forme ellipsoïdale, mesuraient environ 13 mm suivant leur grand axe et 8 à 9 mm de diamètre transversal; ils avaient tous leur grand axe coïncidant avec l'axe longitudinal de l'oviducte; trois de ces œufs ne présentaient pas de développement embryonnaire; pour les 32 œufs restants, la position de l'embryon a été noté in situ, dans l'oviducte après ouverture de la paroi abdominale de la mère (l'embryon est aisément visible par transparence à travers la paroi dorsale de l'oviducte); le résultat de ces observations est indiqué dans le tableau ci-joint.

			Axe embryonnaire disposé					
	Nombre	suivant	perpendict au grand a	obliquement				
Portée	d'œufs étudiés.	le grand axe de l'œuf.	en position normale.	en position inversée.	au grand axe de l'œuf.			
I (7 juillet)	12		1.1	***	1			
II (8 juillet)	9	3	4	_	2			
III (11 juillet)			8	2	1			
Total	3.3	3	2.3	2	í			

Ainsi, la majorité des embryons (25 sur 32) ont leur axe situé dans le plan transversal perpendiculaire au grand axe de l'œuf; et en examinant l'œuf dans l'oviducte de telle façon que le bout cranial de l'oviducte fût placé à la gauche de l'observateur, l'extrémité céphalique de l'embryon était, chez 23 de ces 25 œufs, dirigée du côté de la tête de l'observateur; (cette orientation est indiquée dans le tableau par les termes « position normale »); dans deux cas, la position de l'embryon était inversée. (Dans un de ces cas, les spires de la queue étaient enroulées sur le côté droit du corps de l'embryon, au lieu d'être enroulées sur le côté gauche).

Dans trois cas, l'axe de l'embryon était dirigé parallèlement au grand axe de l'œuf et dans ces cas, la tête de l'embryon était placée du côté de l'extrémité craniale de l'oviducte; dans quatre cas enfin, l'axe embryonnaire étant situé dans une position intermédiaire, dans un plan oblique par rapport au grand axe, l'écart angulaire par rapport au plan médian transversal de l'œuf, variant de quelques degrés, à 45° (trois cas).

La répartition de l'orientation des embryons dans les trois portées est intéressante à noter : dans les portées 1 et 3, la presque totalité des embryons est orientée en position normale; dans la portée 2, par contre, sur neuf œufs, il y en avait quatre seulement orientés dans cette position, trois disposés selon le grand axe de l'œuf et deux obliquement (à 450); la répartition de ces œufs, le long de chaque oviducte, était la suivante : dans l'oviducte droit le premier œuf (du côté cranial) montrait un embryon perpendiculaire au grand axe; dans le deuxième œuf il n'y avait pas d'embryon; les deux œufs suivants avaient des embryons disposés obliquement (à 45° par rapport aux axes de l'œuf); le cinquième œuf avait un embryon dirigé parallèlement au grand axe. Dans l'oviducte gauche, le premier œuf n'avait pas d'embryon; dans le deuxième œuf l'embryon était orienté selon le grand axe; dans les trois œufs suivants l'embryon était perpendiculaire au grand axe, en position normale; et dans le premier œuf, l'embryon était orienté parallèlement au grand axe. Ainsi, chez cette femelle, les deux derniers œufs, du côté cloacal de l'oviducte possèdent chacun un embryon orienté selon le grand axe de l'œuf; d'autre part dans son oviducte gauche il y avait des œufs placés l'un derrière l'autre, dont les embryons montraient des orientations perpendiculaires (fig. 2). Dans cette portée les œufs étaient semblablement développés, mesurant 12,5 à 13,5 mm de longueur et 8,5 à 9,5 mm de diamètre transversal; les embryons atteignaient 5 à 6 mm de longueur et l'allantoïde n'était pas encore développée (fig. 2).

Un certain nombre des faits que nous venons de rapporter présentent, semble-t-il, un intérêt particulier :

a. Nous avons observé des œufs placés l'un derrière l'autre, dont les embryons étaient orientés dans des directions perpendiculaires (fig. 2),

bien que l'axe longitudinal de ces œufs soit, au stade de l'observation, dirigé suivant l'axe longitudinal de l'oviducte.

b. Chez l'Orvet, les œufs une fois en place dans les oviductes, sont maintenus fortement serrés par la paroi oviductaire, qu'ils dilatent et ils conservent cette position pendant toute la durée de la vie dans l'organisme maternel; les oviductes sont longs et renferment de nombreux œufs (nous en avons dénombré 10 dans chaque oviducte, chez une femelle) et ces œufs



Fig. 2. — Photographie (6 × 3,5) d'œufs d'Orvets placés bout à bout dans l'oviducte, montrant des embryons orientés dans des directions perpendiculaires (embryons appartenant à la deuxième portée du tableau).

s'échelonnent parfois sur presque toute la longueur de l'oviducte; certains œufs placés près du bout cranial de l'oviducte, et n'ayant donc accompli qu'un trajet minime dans l'oviducte, montraient une orientation normale de l'embryon, parallèle au petit axe de l'œuf. D'autres au contraire, placés près du bout cloacal de l'oviducte, ayant donc parcouru toute la longueur de l'oviducte, montraient des embryons orientés parallèlement au grand axe de l'œuf (deux cas).

c. Par rapport à l'axe longitudinal de l'oviducte, la majorité des embryons des portées 1 et 3 du tableau, présentent la même orientation dans les deux oviductes (fig. 2).

Nous nous proposons de compléter ces observations en vue de l'étude des facteurs régissant l'orientation de l'embryon dans l'œuf chez cette espèce de Saurien.

(Institut Pasteur, Laboratoire de Sannois, Seine-et-Oise.)

#### M. Robert Courrier s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de déposer sur le Bureau de l'Académie un fascicule qui contient des études sur l'Originalité et les caractéristiques des milieux de Camargue. J'ai présidé, en avril 1958, dans le cadre du Congrès des Sociétés savantes, un Colloque sur la Camargue qui s'est tenu à la Station biologique de la Tour du Valat.

Cet organisme privé appartient à M. L. Hoffmann qui a le grand mérite de mettre généreusement les moyens matériels de sa Station à la disposition des naturalistes. M. Hoffmann est lui-même un naturaliste de talent; il a parfaitement compris que les particularités de la Camargue, en évolution si rapide, lui confèrent un grand intérêt dans l'ensemble des recherches écologiques actuelles.

M. PAUL PASCAL fait hommage à l'Académie de deux nouveaux tomes de son *Traité de Chimie minérale* qui se partagent 1950 pages de texte et 14 000 références bibliographiques.

Le tome XI a pour objet la description de l'arsenic, par MM. ROGER DOLIQUE et PAUL PASCAL, de l'antimoine, par M. PIERRE BOTHOREL et du bismuth, par M. Louis Domange. Le tome XIV étudie le chrome et ses complexes avec M. Jean Amiel, M. et M<sup>me</sup> Clément Duval; le molybdène, avec MM. Jacques Aubry et Léon Malaprade; le tungstène, avec MM. André Chrétien et William Freundlich et les polyacides dérivés des derniers éléments, avec M. Malaprade.

### ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Zoologie, en remplacement de M. Maurice Caullery, décédé. Le scrutin donne les résultats suivants :

Nombre de votants		e tour 62		
	Nombre de suffrages.			
M. Emmanuel Fauré-Frémiet	15	24	28	
M. Jean Verne	14	9	2	
M. Henri-V. Vallois	13	12	10	
M. Étienne Wolff	10	14	23	
M. Georges Teissier	6	3		
M. Robert Dollfus	3			
M. Jacques Millot	I			

Aucun candidat n'ayant obtenu la majorité absolue, il est procédé conformément au règlement, au scrutin de ballottage entre les deux candidats qui n'en ont point deux autres supérieurs en suffrages, MM. Emmanuel Fauré-Frémiet et Étienne Wolff. Ce scrutin donne les résultats suivants, le nombre des votants étant de 62:

	Nombre de sunrages.
M. Emmanuel Fauré-Frémiet	 . 35
M. Étienne Wolff	 . 27

M. Emmanuel Fauré-Frémier, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

#### DÉSIGNATIONS.

MM. Gaston Julia, Albert Portevin et Émile Guyénot sont désignés pour représenter l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu à Genève, du 3 au 6 juin 1959, à l'occasion du IVe Centenaire de l'Université.

#### CORRESPONDANCE.

- M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
- 1º Institut des Parcs nationaux du Congo belge. Exploration du Parc National Albert. Mission G. F. De Witte (1933-1935). Fascicules 92, 94. Exploration du Parc National de l'Upemba. Mission G. F. De Witte en collaboration avec W. Adam, A. Janssens, L. Van Meel et R. Verheyen (1946-1949), Fascicule 54. Exploration du Parc National de la Garamba. Mission H. de Saeger en collaboration avec P. Baert, G. Demoulin, I. Denisoff, J. Martin, M. Micha, A. Noirfalise, P. Schæmaker, G. Troupin et J. Verschuren (1949-1952), Fascicule 9.
- 2º A propos de l'exploration du Sénégal. Le cas Michel Adanson. Énigmes posées par la vie et le génie d'un des grands encyclopédistes du xviiie siècle, par J.-P. Nicolas.
- 3º Sur une correspondance inédite de Nicolas-Louis Vauquelin (1763-1829), par Georges Kersaint.
  - 4º Le compteur d'orages suisse, par Jean Lugeon et Jean Rieker.
  - 50 An ecological sketch of the Camargue, by L. Hoffmann.

60 Pierre-Louis Dekeyser et J. Derivot. La vie animale au Sahara.

7º Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Fizika tverdogo tela (Physique des corps solides), Tome I, nº 1.

Il signale également des feuillets multicopiés :

Procès-verbal de l'Assemblée générale de la Division de logique, méthodologie et philosophie des sciences de l'Union Internationale d'Histoire et Philosophie des Sciences.

FONDEMENTS DES MATHÉMATIQUES. — Anneau booléien universel associé à un ensemble quelconque. Applications au calcul propositionnel. Note de M. Daniel Ponasse, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Les propriétés générales établies dans la Note précédente et concernant les ensembles prébooléiens et booléiens permettent d'établir un isomorphisme entre les formules du calcul propositionnel et leurs tableaux sémantiques.

Cette étude constitue la suite d'une précédente Note (¹) sur les ensembles prébooliens, nous utiliserons la même terminologie et nous respecterons la numérotation des paragraphes et théorèmes.

3. Construction d'un anneau booléien universel. — Nous nous proposons de résoudre ici un problème (U) (²) analogue à celui traité au paragraphe 2, mais où T est la structure d'anneau booléien et où les T-applications sont les homomorphismes d'anneaux. Soit E un ensemble quelconque, nous lui associons l'anneau booléien engendré par Ë noté  $\langle E \rangle$ ,  $\varphi$  désignera toujours l'application canonique de Ë dans  $\langle E \rangle$ . Les éléments de  $\langle E \rangle$  seront appelés des grilles et seront notés  $\langle \alpha \rangle$  (classe de  $\alpha$ ).

Soit H l'application de E dans  $\langle E \rangle$  définie par  $H = \varphi_0 h$ .  $\langle E \rangle$  et H sont universels pour E, en effet soit B un anneau booléien quelconque et f une application de E dans B, en considérant B comme muni de la structure prébooléienne normale, nous savons qu'il existe un préhomomorphisme g de É dans B tel que  $f = g_0 h$ . Soit alors G l'application de  $\langle E \rangle$  dans B définie par  $G(\varphi(x)) = g(x)$ , nous savons (théorème 2) que G est un homomorphisme de  $\langle E \rangle$  dans B, par ailleurs  $G_0 H = G_0(\varphi_0 h) = g_0 h = f$ . Donc la condition  $(U_1)$  est satisfaite. Nous pouvons ici également vérifier la condition suivante :  $(U_2)$  « deux homomorphismes de  $\langle E \rangle$  dans B qui coıncident dans H(E) sont identiques ». Il suffit en effet de remarquer que toute grille est composée par multiplication, disjonction et négation de grilles élémentaires de la forme H(x) (autrement dit  $\langle E \rangle$  est un anneau booléien libre). De ceci il résulte :

Théorème 8. — L'anneau booléien  $\langle E \rangle$  et l'application H sont déterminés de façon unique, à un isomorphisme près, par la donnée de E.

Théorème 9. —  $\Theta(\langle F \rangle)$  est partout dense dans  $U^{\tilde{E}}$ .

4. Tableaux de réduction achevés (calcul propositionnel). — Ce paragraphe et le suivant traitent des applications directes de ce qui précède au calcul propositionnel (4). Les symboles logiques utilisés sont —,  $\wedge$ ,  $\vee$ ,  $\rightarrow$ ,  $\leftrightarrow$ , nous désignerons par  $\alpha$  l'ensemble des atomes : formules se réduisant à une variable propositionnelle, par  $\alpha$  l'ensemble de toutes les formules et par  $\alpha$  l'ensemble des formules démontrables.  $\alpha$  est un ensemble prébooléien pour les opérations  $\alpha$  et — et pour la famille déductive constituée par tous les systèmes déductifs compatibles et complets, l'intersection de tous ces systèmes n'est autre que  $\alpha$  et la relation d'équivalence  $\alpha$  peut s'exprimer ici par  $\alpha$   $\alpha$  et  $\alpha$  l'application canonique de  $\alpha$  dans  $\alpha$  l'étude du calcul propositionnel montre que  $\alpha$  et  $\alpha$  (ou du moins sa restriction à  $\alpha$ ) associés à  $\alpha$  sont universels pour le problème (U) du paragraphe 3, il résulte alors du théorème 8:

Théorème 10. — Les anneaux booléiens  $\mathfrak{F}/R$  et  $\langle \mathfrak{A} \rangle$  sont isomorphes.

Cet isomorphisme se construit d'ailleurs de la façon suivante : l'application H de  $\alpha$  dans  $\alpha$  se prolonge en un préhomorphisme unique H' de  $\alpha$  dans  $\alpha$  l'extension H de H' est alors l'isomorphisme cherché :

$$\mathfrak{F} = H' \rightarrow \mathfrak{A}$$
.

Étant donnée  $F \in \mathcal{F}$ , la grille H'(F) sera appelée le tableau de réduction achevé de F; la formule F sera dite f-exacte (resp. f-inexacte) si H'(F) est f-close (resp. f-ouverte). Du théorème 10, on déduit :

Théorème 11. — Les trois propositions suivantes sont équivalentes : a. F est démontrable; b. F est f-exacte pour tout  $f \in \overrightarrow{\alpha}$ ; c. H'(F) est close.

Notons que la connaissance de la grille H'(F) permet de faire immédiatement l'analyse fonctionnelle des valeurs de vérité de F (5), ainsi que de mettre F sous forme normale conjonctive ou disjonctive.

5. Opérations de réduction (calcul propositionnel). — L'ensemble  $\widehat{\mathcal{F}}$  des applications de  $\mathcal{F}$  dans U possède un sous-ensemble particulier  $\widehat{\Pi}$  qui est l'ensemble des préhomorphismes de  $\mathcal{F}$  dans U [identifié à l'anneau booléien  $\mathbb{Z}/(2)$ ]. On constate que  $\langle \mathcal{F} \rangle$  est un ensemble prébooléien pour la multiplication et la négation définies au paragraphe  $\Pi$  et pour la famille déductive  $(\mathbb{C}_f)_{\widehat{\Pi}}$ ,  $\mathbb{C}_f$  étant l'ensemble des grilles qui sont f-closes. Nous désignerons par  $\{\mathcal{F}\}$  l'anneau booléien engendré par  $\langle \mathcal{F} \rangle$  muni de la structure prébooléienne qui vient d'être décrite; les éléments de  $\{\mathcal{F}\}$  seront notés  $\{\alpha\}$  (classe de  $\langle \alpha \rangle$ ) ou d'une façon explicite :

$$\frac{\left\langle x_1, \dots, x_n \right\rangle}{\left\langle x_1', \dots, x_n' \right\rangle} \cdots \frac{\left\langle z_1, \dots, z_p \right\rangle}{\left\langle z_1', \dots, z_{p'}' \right\rangle}.$$

Si l'on s'intéresse uniquement à une occurrence d'une formule A apparaissant dans un élément de  $\{\mathscr{F}\}$ , cet élément sera écrit en abrégé  $\{\left|\frac{?}{?A?}\right|\}$  ou  $\{\left|\frac{?A?}{?}\right|\}$  (on isole la colonne intéressée).

On démontre alors les dix formules suivantes :

1) 
$$\left\{ \begin{vmatrix} ? \\ ? = F? \end{vmatrix} \right\} - \left\{ \begin{vmatrix} ?F \\ ?? \end{vmatrix} \right\},$$

$$\left\{ \begin{vmatrix} ? \\ ? = F? \end{vmatrix} \right\} - \left\{ \begin{vmatrix} ?F \\ ?F \end{vmatrix} \right\},$$

$$\left\{ \begin{vmatrix} ? \\ ?F \lor G? \end{vmatrix} \right\} = \left\{ \begin{vmatrix} ? \\ ?FG? \end{vmatrix} \right\},$$

$$\left\{ \begin{vmatrix} ?F \lor G? \\ ?FG? \end{vmatrix} \right\} = \left\{ \begin{vmatrix} ?FP? \\ ?FG? \end{vmatrix} \right\},$$

$$\left\{ \begin{vmatrix} ?F \lor G? \\ ?F \lor G? \end{vmatrix} \right\} = \left\{ \begin{vmatrix} ?FP? \\ ?FG? \end{vmatrix} \right\},$$

$$\left\{ \begin{vmatrix} ?F \lor G? \\ ?F \lor G? \end{vmatrix} \right\} = \left\{ \begin{vmatrix} ?FG? \\ ?FG? \end{vmatrix} \right\},$$

$$\left\{ \begin{vmatrix} ?F \lor G? \\ ?F \lor G? \end{vmatrix} \right\} = \left\{ \begin{vmatrix} ?FG? \\ ?FG? \end{vmatrix} \right\},$$

$$\left\{ \begin{vmatrix} ?F \leftrightarrow G? \\ ?F \leftrightarrow G? \end{vmatrix} \right\} = \left\{ \begin{vmatrix} ?FG? \\ ?FG? \end{vmatrix} \right\},$$

$$\left\{ \begin{vmatrix} ?F \leftrightarrow G? \\ ?FG? \end{vmatrix} \right\} = \left\{ \begin{vmatrix} ?FG? \\ ?FG \end{vmatrix} \right\},$$

$$\left\{ \begin{vmatrix} ?F \leftrightarrow G? \\ ?FG \end{vmatrix} \right\} = \left\{ \begin{vmatrix} ?FG? \\ ?FG \end{vmatrix} \right\},$$

$$\left\{ \begin{vmatrix} ?F \leftrightarrow G? \\ ?FG \end{vmatrix} \right\} = \left\{ \begin{vmatrix} ?FG? \\ ?FG \end{vmatrix} \right\},$$

$$\left\{ \begin{vmatrix} ?F \leftrightarrow G? \\ ?FG \end{vmatrix} \right\} = \left\{ \begin{vmatrix} ?FG? \\ ?FG \end{vmatrix} \right\},$$

$$\left\{ \begin{vmatrix} ?F \leftrightarrow G? \\ ?FG \end{vmatrix} \right\} = \left\{ \begin{vmatrix} ?FG? \\ ?FG \end{vmatrix} \right\},$$

$$\left\{ \begin{vmatrix} ?F \leftrightarrow G? \\ ?FG \end{vmatrix} \right\} = \left\{ \begin{vmatrix} ?FG? \\ ?FG \end{vmatrix} \right\},$$

Notons que ces dix transformations, que nous appellerons opérations de

réduction, traduisent exactement les lois de formation des tableaux sémantiques (6). On démontre :

Théorème 12. — Les anneaux booléiens  $\mathcal{F}/R$ ,  $\langle \mathfrak{A} \rangle$  et  $\{ \mathcal{F} \}$  sont deux à deux isomorphes.

Il est en esset facile de voir que l'application  $\Phi$  de  $\langle \mathfrak{A} \rangle$  dans  $\{ \mathfrak{F} \}$  définie par  $\Phi(\langle \alpha \rangle) = \{ \alpha \}$  est un isomorphisme.

Théorème 13. — Pour toute formule  $F : \Phi(H'(F)) = \{ \begin{smallmatrix} 1 \\ OF \\ \end{smallmatrix} \}$ 

Tout élément de  $\{\mathcal{F}\}$  sera dit un tableau de réduction inachevé, en effectuant les opérations de réduction sur ces tableaux nous finirons par supprimer tous les symboles logiques, nous aurons ainsi leurs images par  $\Phi^{-1}$ , ce qui permet en particulier de calculer H'(F) et par suite d'étudier la formule F.

(1) D. Ponasse, Comptes rendus, 248, 1959, p. 899.

- (2) BOURBAKI, Éléments de Mathématique, 1<sup>re</sup> partie, livre II, chap. III, appendice III, p. 131. Hermann, Paris.
- (\*) Bourbaki, Éléments de Mathématique, 110 partie, livre III, chap. I, p. 61. Hermann, Paris.
  - (4) A. Tarski, Introduction to Logic. Oxford University Press, New-York.
  - (5) W. V. O. Quine, Methods of Logic, part I, p. 22, Holt, New-York.
- (6) E. W. Beth, La crise de la Raison et la Logique, Gauthier-Villars, Paris et Nauwelaerts, Louvain.

ARITHMÉTIQUE. — Nombre de solutions d'un système d'inéquations diophantiennes linéaires à deux ou trois inconnues, à trois ou quatre si on lui adjoint une équation (1). Note (\*) de M. Eugène Ehrhart, présentée par M. René Garnier.

On calcule le nombre N de solutions du système, si les coefficients des inconnues sont numériques, que le terme constant de chaque inéquation (ou équation) est un multiple d'un paramètre entier, et que les inéquations (et l'équation) déterminent une région finie à sommets entiers. De N on passe à  $N_0$  du système non strict par simple changement de signes.

Notations. — i, p, nombre de points entiers intérieurs ou périphériques; l, S, V, C, longueur, aire, volume et capacité réticulaires ( $^2$ );  $\Delta$ , excès d'un polygone [ $\Delta = i + (p/2) - S$ ], d'un polyèdre [ $\Delta = i + (p/2) - V$ ] ou d'un polytope [ $\Delta = i + (p/2) - C$ ].

[5] désigne la Note 5.

Théorèmes utilisés. — 1° Pour un vecteur entier, l est le plus grand commun diviseur de ses composantes non nulles. Pour tout polygone p = l.

2° Tout polygone entier a pour excès 1 [5].

3º Pour deux polygones entiers P, P', homothétiques dans le rapport n,

$$i' = \operatorname{S} n^2 - \frac{p}{2}n + 1$$
 (corollaire de 2°).

Le nombre de points entiers intérieurs ou périphériques de P' est

$$i = Sn^2 + \frac{p}{2}n + 1$$
 (on ajoute  $p' = pn \ à i'$ ).

 $4^{\circ}$  Si S<sub>z</sub> est l'aire de la projection sur XOY d'un polygone du plan réticulaire aX + bY + cZ = d (où les entiers a, b, c, d sont premiers entre eux dans leur ensemble),

$$S = \frac{S_X}{|a|} = \frac{S_Y}{|b|} = \frac{S_Z}{|c|} = [8].$$

De même pour un polyèdre de l'hyperplan aX + bY + cZ + dT = e ou un polytope aX + bY + cZ + dT + eU = f:

$$V = \frac{V_X}{|a|} = \frac{V_Y}{|b|} = \frac{V_Z}{|a|} = \frac{V_t}{|a|}, \qquad C = \frac{C_X}{|a|} = \frac{C_Y}{|b|} = \frac{C_Z}{|c|} = \frac{C_T}{|a|} = \frac{C_U}{|c|} = [8].$$

5° Pour tout polyèdre entier de genre topologique zéro S = p - 2 [9].

 $6^{\circ}$  Pour deux polyèdres entiers P, P' de genre zéro, homothétiques dans le rapport n,

$$i' = Vn^3 - \frac{S}{2}n^2 + \Delta n - I$$
 [11];

le nombre de points entiers intérieurs ou périphériques de P' est

$$i_0' = Vn^3 + \frac{S}{2}n^2 + \Delta n + 1$$
 (on ajoute  $p' = S' + 2 = Sn^2 + 2 \ a \ i'$ ).

Soit n le paramètre entier positif dont le terme constant de chaque inéquation (ou équation) est un multiple. La région finie  $P_n$  que déterminent les inéquations (et l'équation) est homothétique de  $P_4$  dans le rapport n par rapport à l'origine.

Montrons par quelques exemples simples comment on calcule le nombre N de solutions en nombres entiers d'un système.

1. Système d'inéquations. — 1° Exemple à deux inconnues :

$$X < 3Y,$$
  $Y < 3X,$   
 $2Y - 3X < 3n,$   $2X - 3Y < 3n,$   
 $3Y - X < 5n,$   $3X - Y < 5n,$   
 $X + Y < 13n.$ 

P<sub>4</sub> est l'heptagone (0, 0)(3,1)(6,3)(7,6)(6,7)(3,6)(1,3), pour lequel p = 7C. R., 1959, 1er Semestre. (T. 248, No 8.) 1098

et i = 22. D'où

$$S = 22 + \frac{7}{2} - 1 = 24.5$$
 (th. 2) et  $N = 24.5n^2 - 3.5n + 1$  (th. 3).

2° Exemple à trois inconnues :

$$X > 0$$
,  $Y > 0$ ,  
 $\frac{Z}{\hat{i}} < X + Y < 4Z$ ,  
 $X - Y + Z < 5n$ .

 $P_1$  est le tronc de prisme de bases (0, 0, 0)(4, 0, 1) et (0, 0, 0)(0, 4, 1)(0, 1, 4), dont i = 4 et p = 27.

Or V = 12,5. D'où  $\Delta = 4 + (27/2) - 12,5$  et S = 27 - 2 = 25 (th. 5). Donc (th. 6)

$$N = 12, 5n^3 - 12, 5n^2 + 5n - 1.$$

2. Système formé par une équation et des inéquations. — 1° Exemple à trois inconnues :

$$2X + 3Y + 6Z = 6n,$$
  
 $2X + 5Y + 6Z < 14n,$   
 $10X + 21Y + 48Z > 0,$   
 $4X + 3Y > 12n,$   
 $10X + 21X + 3X > 12n,$ 

 $P_{t}$  est le quadrilatère (3, 0, 0)(0, 4, -1)(6, 4, -3)(9, -2, -1), dont p = 5 (th. 1) et dont la projection  $P_{z}$  sur XOY donne p' = 12, i' = 22.

D'où

$$S_Z = 22 + \frac{12}{2} - 1 = 27$$
 (th. 2),  $S = \frac{27}{6} = 4.5$  (th. 4)

et

$$N = 4.5 n^2 - 2.5 n + 1$$
 (th. 3).

2º Exemple à quatre inconnues :

$$3X - 2Y + 12Z - 24T = 12n,$$
  
 $3X + 2Y + 12Z > 12n,$   
 $3X - 10Y + 18Z - 60t > 0,$   
 $3X - 2Y > 12n,$   $Y > 4T.$ 

P<sub>4</sub> est le tétraèdre T(4,0,0,0,)(0,6,0,-1)(12,0,-2,0)(8,-6,2,2), dont i = 0 et  $p = 7^{-3}$ ).

Or.

$$V:=\frac{V_{Y}}{2}=\frac{3}{3} \quad (\text{th}, \text{ $k$}) \qquad \text{et} \qquad S=7+2\gamma, 5 \quad (\text{th}, \text{ $3$}).$$

Donc  $\Delta = o + (7/2) - (2/3) = 17/6$  et par le théorème 6:

$$N = \frac{3}{3}n^3 - \frac{5}{2}n^2 + \frac{17}{6}n - 1 = \frac{1}{6}(n-1)(n-2)(4n-3).$$

Ainsi pour n = 1, 2, 3, 4 le système a respectivement 0, 0, 3, 13 solutions.

3. Système non strict. — Appelons système strict tout système qui répond au titre de cette Note et à son sommaire (strict parce que les signes ≥ et ∠en sont exclus).

Théorème. — Soient N et  $N_0$  les nombres de solutions d'un système strict et de celui qui s'en déduit en admettant aussi l'égalité dans toute les inéquations. On obtient  $N_0$  en changeant de signe le deuxième et le quatrième terme du polynome  $N(n): N_0(n) = (-1)^k N(-n) [k = degré de <math>N(n)]$ .

Corollaire des théorèmes 3 et 6.

Ainsi quand on remplace tous les signes > et < par  $\ge$  et  $\le$  dans les quatre exemples traités, les nombres de solutions sont respectivement

$$\begin{split} \mathbf{N}_0 &= 24.5 \, n^2 + 3.5 \, n + 1, \\ \mathbf{N}_0 &= 12.5 \, n^3 + 12.5 \, n^2 + 5 \, n + 1, \\ \mathbf{N}_0 &= \frac{4.5}{3} \, n^2 + 2.5 \, n + 1, \\ \mathbf{N}_0 &= \frac{3}{4} \cdot 5 \, n^2 + 2.5 \, n + 1, \\ \mathbf{N}_0 &= \frac{3}{4} \cdot 6 \, n^2 + 2.5 \, n + 1 = \frac{1}{6} (n + 1) (n + 2) (4n + 3). \end{split}$$

(\*) Séance du 16 février 1959.

(1) Suite de la Note 21, Comptes rendus, 248, 1959. p. 896. On se réfère aussi aux Notes 5, 8, 9 et 11, Comptes rendus, 241, 1955, p. 686; 242, 1956, p. 1844 et 2217; 244, 1957, p. 157.

(2) Pour un segment d'une droite réticulaire, l est sa longueur quand l'unité est le segment qui joint deux de ses points entiers consécutifs. S d'un polynome, V d'un polyèdre et C d'un polytope sont leurs mesures quand on prend pour unité respectivement le parallélogramme, le parallélépipède ou le parallélotope de base du réseau des points entiers de leur espace  $E_2$ ,  $E_3$  ou  $E_4$ . Pour un polygone entier, l est la somme des longueurs réticulaires de ses côtés; pour un polyèdre entier S est la somme des aires réticulaires de ses faces.

(3) Pour compter i et p, on projette T sur l'hyperplan (OX, OY, OT) en  $T_Y(4, 0, 0)$  (0, 0, -1) (12, -2, 0) (8, 2, 2). Un point entier  $(X_1, Z_1, E_1)$  intérieur à  $T_Y$  est la projection d'un point entier intérieur à T, si et seulement si la cote  $\frac{1}{2}(3X_1+12Z_1-24T_1-12n)$  est un nombre entier, c'est-à-dire si  $X_1$  est pair ; de même pour un point périphérique.

Cette méthode donne les solutions (et non seulement leur nombre) de tout système à 4 inconnues formé par une équation et des inéquations diophantiennes linéaires numériques, qui déterminent une région finie (à sommets entiers ou non).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Équations différentielles du premier ordre dans un espace de Hilbert. Note (\*) de M. Jacques Louis Lions, présentée par M. Jacques Hadamard.

Étude du problème de Cauchy pour les opérateurs A(t)+(d/dt), où les A(t) sont des opérateurs non bornés dans un espace de Hilbert, à domaine dépendant de t.

1. Dans un espace de Hilbert H [produit scalaire (f, g), norme |f|] on donne deux familles d'opérateurs non bornés :  $A_1(t)$ ,  $A_2(t)$ ,  $t \in [0, \mu]$ ,  $\mu < \infty$ . On suppose que pour chaque t,  $A_1(t)$  est un opérateur autoadjoint défini positif; soit  $A_1^{-1}(t)$  son inverse,  $D(A_1(t)) = D_1(t)$  son domaine. On suppose :

(I) pour tout  $f, g \in \mathbb{H}$ ,  $t \to (A_1^{-1}(t)f, g)$  est une fois continûment différentiable

dans [o, \ull.].

Pour chaque t on suppose que le domaine  $D(A_2(t))$  de  $A_2(t)$  contient  $D_1(t)$ , et que  $A_2(t)$  est fermé. Si X est un espace de Banach,  $L^2(o, \mu; X)$  désigne l'espace des (classes de) fonctions de carré sommable sur  $[o, \mu]$  à valeurs dans X. On désigne par F l'espace des  $u \in L^2(o, \mu; H)$  tels que  $u(t) \in D_1(t)$  p. p. et que  $A_1(t)u \in L^2(o, \mu; H)$ ; muni de la norme  $\left(\int_0^{\mu} |A_1(t)u(t)|^2 dt\right)^{1/2}$ , F est un espace de Hilbert. On suppose :

(II) pour tout  $u \in F$ ,  $A_2(t)u$  est dans  $L^2(o, \mu; H)$ .

Il résulte du théorème du graphe fermé que (II) implique la continuité de l'application  $u \to A_2(t)u$  de F dans  $L^2(0, \mu; H)$ .

On suppose enfin:

(III) pour tout  $u \in D_1(t)$  on a,  $A_1^{1/2}(t)$  désignant la racine carrée positive de  $A_1(t)$ :

$$\frac{1}{\epsilon} \left( \left( \frac{d}{dt} \lambda_1^{-1}(t) \right) \lambda_1(t) u, \lambda_1(t) u \right) \leq 2 \alpha \left| \Lambda_1(t) u \right|^2 + 2 c_1 \left| \Lambda_1^{\frac{1}{2}}(t) u \right|^2, \\ + \Lambda_2(t) u - \left[ \left[ 3 \left| \Lambda_1(t) u \right| + c_2 \left| \lambda_1^{\frac{1}{2}}(t) u \right| \right],$$

 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $c_i$  étant des constantes positives indépendantes de t, avec  $\alpha+\beta<1$ .

Théorème. — Si (I), (III), (III) ont lieu, il existe u dans F tel que u'=du/dt soit dans  $L^2(o,\mu;H)$  avec

(2) 
$$u(0) = 0, u' + A_1(t) u + A_2(t) u = f,$$

f étant donnée dans  $L^2(o, \mu; H)$ .

Voici le plan de la démonstration. Changeant u en  $\exp(kt)u$ , on remplace dans (2)  $A_1(t) + A_2(t)$  par  $A_1(t) + A_2(t) + k$ . On supposera dans la suite cette modification faite, avec le choix suivant de k: on prend d'abord  $\varepsilon$  de façon que  $\alpha + \beta - (\varepsilon c_2/2) = \gamma > 0$  (ce qui est loisible), puis  $k = c_1 + c_2/(2\varepsilon)$ .

On désigne par  $\mathcal{H}$  l'espace des fonctions  $h \in F$  telles que  $A_1(t)h = \varphi$  vérifie  $\varphi' \in L^2(0, \mu; H), \varphi(\mu) = 0$ . Pour  $u \in F$ ,  $h \in \mathcal{H}$  on pose

$$\mathrm{E}(u,h) = \int_{0}^{\mu} \{ ((\mathrm{A}_{1}(t) + \mathrm{A}_{2}(t) + k)u, \, \mathrm{A}_{1}(t)h) - (u, \, (\mathrm{A}_{1}(t)h)') \} dt.$$

On vérifie que si u est solution de (1), (2), alors

$$\mathrm{E}(u,\,h) = \int_0^{\mu} (f,\,\mathrm{A}_1(t)\,h)\,dt \quad \text{pour tout } h \in \mathcal{H}.$$

Réciproquement, si u est dans F solution de (3), alors u est solution de (1), (2). On vérifie que sous les hypothèses (1), (II), (III),

Re 
$$E(h, h) \ge \gamma \int_0^{\mu} |A_1(t) h|^2 dt$$
, pour tout  $h \in \mathcal{H}$ .

On en déduit l'existence de u d'après un résultat de (1).

Nous ignorons s'il y a unicité sous les conditions du théorème. Il est évidemment facile de donner des conditions supplémentaires suffisantes pour assurer l'unicité, par exemple :

$$\operatorname{Re}(\Lambda_2(t)|u,u) \simeq_{\mathbb{R}} \Lambda_1^{\frac{1}{2}}(t)|u|^2 + c_3|u|^2, \quad u \in D_1(t).$$

On obtient alors des variantes de résultats donnés dans  $(^2)$ ,  $(^3)$ ,  $(^4)$ ,  $(^5)$ ,  $(^6)$ . Tous ces auteurs supposent que le domaine de  $A_4(t)$ , ou celui de  $A_1^{1/2}(t)$  est indépendant de t  $(^7)$ , ce qui n'est plus le cas ici. Des résultats de nature différente sont donnés dans  $(^8)$ .

2. On construit maintenant une classe d'opérateurs  $A_1(t)$  donnant lieu à la première inégalité dans (III).

On donne un espace de Hilbert K (produit scalaire ((u, v)), norme ||u||) avec  $K \subset H$  algébriquement et topologiquement, K dense dans H. On donne une famille de sous-espaces V(t) fermés dans K, V(t) dense dans H; on désigne par P(t) le projecteur orthogonal (dans K) sur V(t). On fait l'hypothèse:

(i) pour tout  $k \in K$ ,  $t \to P(t)k$  est une fois continûment différentiable de  $[o, \mu]$  dans K(fort).

Pour tout  $t \in [0, \mu]$  on donne  $\mathfrak{A}_1(t)$  opérateur linéaire continu dans luimème, avec

(ii)  $\mathfrak{A}_4(t)$  est hermitien,  $t \to \mathfrak{A}_4(t)k$  est une fois continûment différentiable de  $[0, \mu]$  dans K pour tout  $k \in K$ , et

$$((\mathfrak{C}_1(t)v,v)) \geq \hat{\sigma} ||v||^2, \, \hat{\sigma} > 0, \, v \in V(t).$$

La forme  $a_1(t; u, v) = ((\mathfrak{C}_1(t)u, v)), u, v \in V(t)$ , définit un opérateur  $A_1(t)$  comme suit : on dira que  $u \in D_1(t)$  si la forme semi-linéaire  $v \to a_1(t; u, v)$  est continue sur V(t) muni de la topologie induite par H. Alors

$$u_1(t; u, v) \equiv (\Lambda_1(t)u, v).$$

ce qui définit  $A_i(t)$  auto-adjoint; on montre alors que la première inégalité de (III) a lieu.

3. — Il serait intéressant d'obtenir des résultats du même type (existence et unicité) sans hypothèse de différentiabilité sur les projecteurs P(t). Le seul (à notre connaissance) résultat dans ce sens, donné dans ( $^{7}$ ), suppose les V(t) décroissants.

(\*) Séance du 16 février 1959.

(1) J. L. Lions, Comptes rendus, 242, 1956, p. 3028; Ann. Inst. Fourier, 7, 1957, p. 144-182.

(2) I. M. Visik, Mat. Sbornik, 39, 1956, p. 51-148.

(3) O. A. LADYZENSKAYA, Mat. Sbornik, 39, 1956, p. 491-524; 45, 1958, p. 123-158. (4) J. L. LIONS, Technical Report, Univ. of Kansas, Lawrence, 1957, p. 1-101.

(5) F. Trèves, Thèse, Paris, 1958, (à paraître aux Acta. Math.).

(6) P. E. Sobolevsky, Doklady, 122, 1958, p. 994-996.

(7) Cf. un résultat dans le cas où  $D(A_1^{1/2}(t))$  dépend de t dans J. L. Lions, Rendiconti Sem. Mat. e Fisico di Milano. 1958. Dans P. E. Sobolevsky. Doklady, 123, 1958, p. 984-987, cet Auteur suppose que  $D(A_1^{0}(t))$ ,  $0 < \rho < 1$ , ne dépend pas de t;  $(A_2 = 0)$ .

(2) Foias-Gussi-Poenaru, Doklady, 119, 1958, p. 884-887.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Une classe d'opérateurs différentiels. Note (\*) de M. Jaak Peetre, présentée par M. Jacques Hadamard.

Dans cette Note nous étendrons une partie des résultats de Hörmander (4), pour les opérateurs différentiels invariants par les translations dans un espace vectoriel réel, au cas d'une classe d'opérateurs plus riche, dont l'introduction est motivée par les travaux de Hörmander (2) et Malgrange (3). Les démonstrations complètes (assez techniques mais en principe simples) sont publiées ailleurs.

4. Notations. — Soit X un espace vectoriel réel à n dimensions. Soit  $\Xi$  son dual réel. Pour tout nombre réel s, désignons par  $\mathcal{H}^s$  l'espace de distributions caractérisé par la propriété :  $f \in \mathcal{H}^s$  si et seulement si  $(\mathbf{1} + |\xi|^2)^{s/2} \hat{f}(\xi) \in \mathbf{L}^2(\Xi)$   $(\hat{f}, \text{la transformée} de Fourier de <math>f$ ). On désignera la norme naturelle de  $\mathcal{H}^s$  par  $f \to ||f||_s$ . Soit  $\mathcal{J}$  la classe des opérateurs différentiels invariants par les translations. P étant un opérateur différentiel quelconque, disons que P est zéro au point  $x \in X$ , si Pf est zéro au point x pour toute  $f \in \mathcal{E}$ . Il existe un et un seul opérateur  $P_x \in \mathcal{J}$  tel que la différence  $P \to P_x$  soit zéro au point x. Désignons par  $\mathcal{J}^+$  la classe des opérateurs différentiels P tels que tous les opérateurs  $P_x$  soient également forts [au sens de Hörmander (¹)]. Notons que la classe  $\mathcal{J}^+$  contient les opérateurs elliptiques, les opérateurs paraboliques ainsi que les opérateurs du type de Schrödinger.

2. Le théorème principal :

Proposition 1. — Soit  $s \geq 0$ . Alors,  $\varphi \in \mathcal{O}$  et  $f \in \mathcal{O}$  entraîne

$$\|\varphi f\|_s \leq \sup \|\varphi^*, \|f\|_s + C_{s,\varphi}\|f\|_{\varphi,s}$$

 $[\varphi(s) = \sup(s-1,0)]$  où  $C_{s,z}$  est une constante qui dépend de  $\varphi$  et s mais pas de f. Proposition 2. — Soit  $s \geq 0$ . Soit  $M \in \mathcal{I}$  et  $N \in \mathcal{I}$  et supposons que M soit plus fort que N. Alors, si  $f \in \mathcal{O}$  a son support contenu dans la boule  $|x| \leq r$ , on a

$$||\mathbf{N}f||_{s} \leq C_{r} ||\mathbf{M}f||_{s} + C_{r,s} ||\mathbf{M}f||_{\rho(s)},$$

où  $C_r(C_{r,s})$  est une constante qui dépend de r (de r et s), mais pas de f.

Soit maintenant  $P \in \mathcal{I}^+$ . Soit  $M \in \mathcal{I}$  également fort qu'un des  $P_x$ . On peut alors écrire  $P = \sum a'M_i$  où les a' sont des fonctions indéfiniment différentiables, et les  $M_j$  des opérateurs dans  $\mathcal{I}$  moins forts que M. En appliquant les propositions ci-dessus à la différence  $P = P_x$ , on obtient la

Proposition 3. — Pour tout  $x \in X$ , il existe un nombre réel  $r_0$  tel que, pour  $s \leq 0$  et  $r < r_0$ , et toute  $f \in \mathfrak{D}$  dont le support est contenu dans la boule  $x \in r$ , on ait

$$||Mf||_s \leq C_r ||Pf||_s + C_{r,s} ||Mf||_{\sigma(s)},$$

où  $C_r(C_{r,s})$  est une constante (autre que dans la proposition 2) qui dépend de r (de r et s), mais pas de f.

En utilisant par exemple la régularisation ou une méthode de Nirenberg (4), on démontre le théorème suivant.

Theoreme 1. — Tout  $x \in X$  admet un voisinage ouvert  $\mathcal{O}_x$  tel que, si  $f \in \mathcal{O}'$  a son support contenu dans  $\mathcal{O}_x$ , alors  $Pf \in \mathcal{H}^s$  implique  $Mf \in \mathcal{H}^s$ .

Remarque. — Ce théorème permet d'étendre la plupart des résultats du chapitre 2 de Hörmander (1) au cas de la classe  $\mathcal{J}^+$ .

3. Autres applications. — En utilisant la proposition II.4.5. de Malgrange (3), on retrouve le résultat suivant essentiellement dû à Hörmander (2) et Malgrange (3).

Théorème 2. — Pour que P soit hypoelliptique, il faut et il suffit que M soit hypoelliptique.

Soit  $\mathcal{J}_{\varnothing}^+$  la sous-classe de  $\mathcal{J}^+$  telle que  $P \in \mathcal{J}_{\varnothing}^+$  si, et seulement si  $P \mathcal{B} \subset \mathcal{B}$  et que l'équivalence entre les  $P_x$  soit uniforme.

Theoreme 3. — Soit  $P \in \mathcal{I}_{\otimes}^+$  hypoelliptique. Alors,  $f \in \bigcup_s \mathcal{I}_s^c$  et  $P f \in \mathcal{I}_s^c$  entraı̂ne  $M f \in \mathcal{I}_s^c$ .

En particulier, si s = 0, on obtient le

THEORÈME 4. — Soit  $P \in \mathcal{J}_{\mathfrak{G}}^+$  hypoelliptique. Alors, P admet une et une seule réalisation fermée dans l'espace hilbertien  $L^2(X)$  [au sens de Višik (5) et Hörmander (1)].

Ce théorème contient un résultat antérieur de Browder (6) dans le cas elliptique.

- (\*) Séance du 16 février 1959.
- (1) Acta Math., 94, 1955, p. 161-248.
- (2) Comm. Pure Appl. Math., 11, 1958, p. 197-218.
- (3) Bull. Soc. Math. Fr., 85, 1957, p. 283-306.
- (\*) Comm. Pure Appl. Math., 8, 1955, p. 648-674.
- (5) Trudy Moskov. Mat. Obšč., 1, 1952, p. 187-246.
- (6) Comptes rendus, 246, 1958, p. 526.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Équations intégrales aux deux limites variables. Note de M. Michel Ghermanesco, présentée par M. Henri Villat.

Les équations intégrales aux deux limites variables, telles que

avec K(x, y),  $\theta(x)$ , f(x) données, ne satisfont pas à la théorie classique de Volterra en ce qui concerne au moins l'ensemble des solutions, qui ne se réduit pas à une seule fonction, comme certains procédés de résolution semblent l'indiquer. Elles ont, en général, un caractère fonctionnel, leur ensemble de solutions dépendant d'une certaine fonction arbitraire, tel l'exemple le plus simple, signalé par C. Popovici

(2) 
$$\int_{-x}^{x} \varphi(s) ds = f(x),$$

qui exige f(x) impaire et dont l'ensemble de solutions dépend d'une fonction impaire arbitraire, ce qu'on obtient facilement en dérivant les deux membres de (2).

Pour commencer, nous avons étudié le cas où la fonction donnée  $\theta(x)$  est n-périodique, c'est-à-dire

$$\theta_n(x) = x, \quad \theta_1 = \theta, \quad \theta_n = \theta(\theta_{n-1}),$$

pour lequel nous avons obtenu le résultat suivant :

Toute solution de l'équation intégrale aux deux limites variables (1), dans laquelle 0(x) est n-périodique, tandis que les fonctions figurant dans l'équation sont supposées être fonctionnellement continues par rapport à l'argument fonctionnel 0(x), {c'est-à-dire, satisfont aux conditions

(3) 
$$\mathbf{F}(\theta_k) = \mathbf{F}[\theta(\theta_{k-1})] \{,$$

se trouve parmi les solutions communes aux équations du type classique de Volterra

(4) 
$$\varphi(x) = \lambda \int_0^\infty \left[ \mathbb{K}(x,s) - \alpha_k^{n-1} \mathbb{K}(\theta_{n-1}(x),s) \right] \varphi(s) \, ds = \Phi_k(x),$$

où  $\Phi_k(x)$  est une solution arbitraire de l'équation fonctionnelle (avec  $\alpha_k^n = 1$ )

(5) 
$$\Phi_k(x) + \alpha_k \Phi_k(\theta) + \ldots + \alpha_k^{n-1} \Phi_k(\theta_{n-1}) = 0,$$

les n fonctions  $\Phi_k(2)$ ,  $k = 1, 2, \ldots, n$ , pouvant s'exprimer à l'aide d'une seule d'entre elles. On a  $\theta_k = \theta(\theta_{k-1})$ .

Réciproquement, toute solution commune aux équations intégrales (4), avec (5), satisfait aussi à (1).

La démonstration en est très simple : on peut écrire l'équation intégrale (1) sous la forme

$$\varphi(x) - \lambda \int_{s}^{\infty} \mathbf{K}(x, s) \varphi(s) \, ds + \lambda \int_{s}^{0} \mathbf{K}(x, s) \, \varphi(s) \, ds = 0,$$

dont on déduit, en itérant par rapport à  $\theta(x)$ ,

$$\varphi(\theta_k) = \lambda \int_a^{\theta_k} \mathbf{K}(\theta_k, s) \, \varphi(s) \, ds + \lambda \int_a^{\theta_{k+1}} \mathbf{K}(\theta_k, s) \, \varphi(s) \, ds = o.$$

En multipliant ces équations respectivement par 1,  $\alpha_k$ ,  $\alpha_k^2$ , et en ajoutant les relations ainsi obtenues, on arrive à (5), après avoir noté par  $\Phi_k(x)$  le premier membre de (4).

L'ensemble des solutions de l'équation fonctionnelle (5) a été donné dans une Note antérieure (2).

Un exemple curieux correspond au cas

$$\theta(x)$$
,  $x$ ,  $n = 2$ ,  $\mathbf{k}(x, y)$ ,  $\cos y + \cot y$ ,

l'ensemble des solutions dérivables de l'équation intégrale

$$\varphi(x) = \lambda \int_{-r}^{r} (\cos s + \cos s) \, \varphi(s) \, ds$$

est donné par  $\varphi(x) = \sin^{2m-4} x$ , avec m entier et  $2\lambda = 2m - 1$ .

- (1) Comptes rendus, 228, 1949, p. 119.
- (2) Comptes rendus, 243, 1956, p. 1593 et 244, 1957, p. 543.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur la décomposition spectrale en opérateurs propres des opérateurs linéaires dans les espaces nucléaires (1). Note (\*) de M. Ciprian Foias, présentée par M. Jean Leray.

On caractérise les opérateurs d'un espace nucléaire qui ont des décompositions en opérateurs propres. On étudie ces décompositions. On donne la décomposition simultanée de plusieurs opérateurs d'un certain type et quelques théorèmes sur cette décomposition, en étroite liaison avec le formalisme de Dirac (²).

1. Soit & un espace nucléaire (3), & l'espace vectoriel des formes antilinéaires  $(\langle x^*|\lambda x\rangle = \bar{\lambda}\langle x^*|x\rangle)$  continues sur &, muni de la topologie de la convergence uniforme sur les ensembles bornés de &. Supposons que & soit de type dénombrable et que &  $\subset$  & de sorte que  $\langle x|x\rangle >$  o et  $||x|| = \sqrt{\langle x|x}$ 

soit continue sur  $\mathcal{E}$ . Les espaces  $\mathcal{O}$ ,  $\mathcal{E}$ , et  $\mathcal{S}$  de L. Schwartz constituent des exemples de tels espaces. Soit  $\mathcal{H}$  l'espace hilbertien complété de  $\mathcal{E}$  par ||x||. Alors  $\mathcal{E} \subset \mathcal{H} \subset \mathcal{E}^*$  et  $\mathcal{E}$  est dense dans  $\mathcal{E}^*$ . Nous considérons les opérateurs A linéaires et continus de  $\mathcal{E}$ , qui ont un prolongement continu (noté toujours A) dans  $\mathcal{E}^*$ . Les opérateurs réels  $(\langle Ax|y\rangle = \langle x|Ay\rangle)$  en sont des exemples. Un opérateur  $\chi \in \mathcal{L}(\mathcal{E}; \mathcal{E}^*)$  est un opérateur propre de  $\mathcal{E}$  si  $\langle \chi x|x\rangle > 0$  pour tout  $x \in \mathcal{E}$  et  $\mathcal{E}$  et  $\mathcal{E}$  et  $\mathcal{E}$  pour un certain nombre complexe z. On dit que  $\{\chi(t), T, \mu\}$  est une décomposition suivant les opérateurs propres (d. o. p.) des  $\mathcal{E}$  a valeurs opérateurs propres des  $\mathcal{E}$  a valeurs opérateurs propres des  $\mathcal{E}$  a valeurs opérateurs propres des  $\mathcal{E}$  considére sur  $\mathcal{E}$  telle que

$$\langle x,y\rangle, = \int_{\mathbb{T}}^{\bullet} \langle \chi(t) | x,y\rangle \ d\mu(t).$$

On convient d'identifier  $\{\chi,\,T,\,\mu\}$  et  $\{\chi',\,T',\,\mu'\}$  si T=T' et si

$$g(t)\chi(t) = g'(t)\chi'(t)$$
.

 $\nu - p$ . p. où  $\nu = \sup(\mu, \mu')$  et  $\mu = g\nu$ ,  $\mu' = g'\nu$ . Pour un opérateur A, on désignera par  $A_0$  le plus petit prolongement fermé de A (considéré dans  $\mathcal{E} \subset \mathcal{H}$ ) dans  $\mathcal{E}$ .

2. Nous pouvons maintenant énoncer les résultats suivants :

Théorème 1. — & admet une d. o. p. de A,  $\{\chi(z), R^2, \mu\}$ , telle que

$$\Lambda_{X}(z) = \chi(z)\Lambda - z\chi(z), \quad \text{où } z = t_1 + it_2,$$

si et seulement si A<sub>0</sub> est sous-normal.

On peut préciser ce fait par le

Theoreme 2. —  $\mathcal{E}$  admet une d.o.p. de  $A, \{\chi(t), R^i, \mu\}$ , telle que

$$A\chi(t) = \chi(t)A = t\chi(t)$$

si et seulement si A est réel (4).

Dans tout ce numéro, il s'agit de telles décompositions, où A est réel.

Propriété 1. —  $\mathcal{E}$  admet une seule d. o. p. de A si et seulement si  $A_o$  est un opérateur maximal symétrique.

Dans ce cas on a aussi la

Propriété 2. — On a

$$\{x \mid y > = \int_{\mathbb{R}} \langle \chi_c(t) x \mid y \rangle d\mu_c(t) + \sum_n \langle \chi_d(t_n) x \mid y \rangle,$$

où  $\{\chi_d(t_n)\}\$  est un système, au plus dénombrable, de projections orthogonales de  $\mathfrak{BC}$ ,  $\mu_c(\{t\}) = 0$  pour tout  $t \in \mathbb{R}^t$  et  $\mathfrak{BC} \cap (\chi_c(t)\mathfrak{E}) = 0$ .

Le support de la mesure  $\mu_r$  est le spectre continu de  $\Lambda$ ; l'ensemble  $\{t_n\}$  forme le spectre discret de  $\Lambda$ . Si  $\Lambda_0$  est autoadjoint (hypermaximum), alors ces

ensembles coïncident avec leurs correspondants au sens de la théorie des espaces hilbertiens.

Propriete 3. — S'il existe un intervalle  $(a, b) \subset \mathbb{R}^4$  dont aucun point n'est valeur propre de A dans  $\mathcal{E}^*$ , alors  $A_0$  est autoadjoint.

On peut préciser cette propriété. Par exemple si  $A_0$  est maximal symétrique il suffit de savoir qu'il existe un nombre  $z_0$  qui n'est pas valeur propre de A dans  $\mathcal{E}^*$  pour déduire que  $A_0$  est autoadjoint.

3. Soient  $A_1, A_2, \ldots, A_n$ , n opérateurs réels n'ayant pas  $\lambda = \pm i$  comme valeurs propres dans  $\mathcal{E}^*$ . Nous appelons « observables » de tels opérateurs. Alors on a le

Theorems 3. — & admet une d. o. p.  $\{\chi(t_1, \ldots, t_n), R^n, \mu\} de A_1, A_2, \ldots, A_n$  et une seule telle que  $A_j \chi(t_1, \ldots, t_n) = \chi(t_1, \ldots, t_n) A_j = t_j \chi(t_1, \ldots, t_n),$   $j = 1, 2, \ldots, n. (t_1, \ldots, t_n) \in \mathbb{R}^n.$ 

Si  $A_1, A_2, \ldots, A_l$  sont à spectre discret et  $A_l+1, \ldots, A_n$  à spectre continu, alors

$$x \mid y \rangle = \sum_{t_1^{(n_1)}, \dots, t_l^{(n_l)}} \int_{\mathbb{R}^{n-l}} \dots \int \langle \chi(t_1^{(n_1)}, \dots, t_l^{(n_l)}, t_{l-1}, \dots, t_n) x \mid y \rangle d\mu(t_{l+1}, \dots, t_n).$$

On dit que le système  $A_1, A_2, \ldots, A_n$  est complet si l'espace des vecteurs propres simultanés correspondant à un système  $(t_1, t_2, \ldots, t_n)$  est unidimensionnel. Dans ce cas on a  $\gamma(t_1, t_2, \ldots, t_n)x = \sqrt{e^*(t_1, t_2, \ldots, t_n)}|x\rangle e^*(t_1, \ldots, t_n)$  où  $e^*(t_1, t_2, \ldots, t_n) \in \mathcal{E}^*$ . On peut toujours trouver une représentation de  $\mathcal{E}$ ,  $A_1, \ldots, A_n$  dans un espace nucléaire de fonctions définies dans  $\mathbb{R}^n$ , telle que (dans le deuxième cas par exemple)

$$e^{\star}\big(t_{1}^{(n_{1})},\ t_{2}^{(n_{2})},\ \ldots,\ t_{l}^{(n_{l})},\ t_{l+1},\ t_{l+2},\ \ldots,\ t_{n}\big) \rightarrow \hat{o}_{t_{1}^{(n_{1})}t_{1}}\,\hat{o}_{t_{2}^{(n_{3})}t_{n}}\,\ldots\,\hat{o}_{t_{l}^{(n_{l})}t_{l}}\,\hat{o}\left(t_{l+1}-\tau_{l+1}\right)\ldots\hat{o}\left(t_{n}-\tau_{n}\right),$$

où  $\hat{o}_{st}$  est le symbole de Kronecker, tandis que  $\hat{o}(t-\tau)$  est la fonction de Dirac. Un opérateur A de  $\mathcal{E}$  est fonction de  $A_1, A_2, \ldots, A_n$  s'il existe une fonction  $A(t_1, t_2, \ldots, t_n)$  telle que

$$\lambda \chi(t_1, t_2, \ldots, t_n) = \chi(t_1, t_2, \ldots, t_n) \Lambda = \Lambda(t_1, t_2, \ldots, t_n) \chi(t_1, t_2, \ldots, t_n).$$

On a les propriétés suivantes.

Propriété  $\Lambda_1, \Lambda_2, \ldots, \Lambda_n$  est complet, tout opérateur de  $\mathcal{E}$  qui commute avec  $\Lambda_1, \Lambda_2, \ldots, \Lambda_n$  est une fonction de  $\Lambda_1, \Lambda_2, \ldots, \Lambda_n$ .

PROPRIÈTÉ 5. — Un opérateur A de  $\mathcal{E}$  commute avec tous les opérateurs (bornés dans  $\mathcal{BC}$ ) de  $\mathcal{E}$  dans  $\mathcal{BC}$ , qui commutent avec  $A_1, A_2, \ldots, A_n$ , si et seulement si A est fonction de  $A_1, A_2, \ldots, A_n$ .

On voit de cette manière que le formalisme de Dirac  $[voir(^2)]$  peut être justifié par l'introduction de la notion d'espace nucléaire. On a un résultat plus édifiant :

Théorème 4. — Si  $Q_4$ ,  $Q_2$ , ...,  $Q_n$  et  $P_4$ ,  $P_2$ , ...,  $P_n$  sont des « observables » vérifiant les conditions quantiques fondamentales et si  $Q_4$ ,  $Q_2$ , ...,  $Q_n$  est un

système complet, alors il existe une représentation continue de  $\mathcal{E}$  dans  $\mathcal{S}$ , représentation unitaire de  $\mathcal{H}$  sur  $L^2(\mathbb{R}^n)$ , telle que  $Q_j \to q_j$  et  $P_j \to -i(\partial/\partial q_j)$ .

4. Le cas d'un espace hilbertien de type dénombrable quelconque entre aussi dans ces considérations. En effet, si  $A_1, A_2, \ldots, A_n$  sont n opérateurs autoadjoints de  $\mathcal{B}$  dont les mesures spectrales commutent, on a le suivant

Théorème 5. — Il existe dans  $\mathcal{C}$  un sous-espace partout dense  $\mathcal{C}$ , muni d'une topologie d'espace nucléaire, tel que les conditions imposées au n° 1 à  $\mathcal{C} \subset \mathcal{C}^*$  soient remplies et que  $A_1, A_2, \ldots, A_n$  soient « observables ». Si  $A_1, A_2, \ldots, A_n$  est de multiplicité égale à 1 dans  $\mathcal{C}$  alors  $A_1, A_2, \ldots, A_n$  est un système complet dans  $\mathcal{C}$ .

De cette manière, les résultats du n° 3 s'appliquent aussi dans ce cas-ci. On obtient les théorèmes de J. von Neumann sur les relations de commutativité des fonctions des opérateurs autoadjoints. Le cas d'un seul opérateur sous-normal de  $\mathcal{BC}$  peut être aussi ramené aux conditions du n° 1.

(\*) Séance du 19 janvier 1959.

- (1) Un résultat préliminaire a été déjà publié dans *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3147. Dans les démonstrations on utilise les résultats de la Note antérieure, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 904.
- (2) P. A. M. DIRAC, The principles of Quantum Mecanics, Oxford, 3° éd., 1947, chap. I-III.
- (3) En ce qui concerne les espaces nucléaires voir Grothendieck, Ann. Inst. Fourier, 4, 1952, p. 73-112.
- (\*) Le fait que la condition du théorème 1 est suffisante a été déjà mis en évidence sous une forme différente par F. E. Browder, Amer. J. Math., 80, n° 2, 1958. Pour le cas des opérateurs réels, voir (¹).

ANALYSE FONCTIONNELLE. — Extension de la différentielle d'Hadamard-Fréchet aux applications entre deux espaces vectoriels L. Note (\*) de M<sup>me</sup> Susana Fernández Long de Foglio, présentée par M. Maurice Fréchet.

La théorie de la différentielle, au sens de M. Hadamard, des fonctions numériques de variables numériques, a été étendue aux applications entre deux espaces abstraits, d'abord par M. Fréchet (¹), puis par MM. Ky-Fan (²) et Balanzat (³) en considérant des espaces vectoriels, dont la topologie était définie par l'intermédiaire d'une distance.

Nous nous proposons d'étendre encore cette théorie au cas des applications entre deux espaces vectoriels qui sont, topologiquement, des espaces  $L\left(^{4}\right)$  et, naturellement, avec la condition de continuité des opérations vectorielles.

Définition 1. — Une application  $x = g(\lambda)$ , où  $\lambda$  est un nombre réel et x est un point d'un espace L vectoriel E, est dite différentiable au point  $\lambda_0$  s'il existe

 $g'(\lambda_0) \in E$  tel que

$$g\frac{g(\lambda_0 + \Delta \lambda) - g(\lambda_0)}{\Delta \lambda} = g'(\lambda_0) + \mu(\Delta \lambda),$$

avec la condition que pour toute suite  $\Delta \lambda_n$  telle que  $\lim \Delta \lambda_n = 0$ , on ait  $\lim (\mu \Delta \lambda_n) = 0$ .

Définition 2. — Une application y = f(x), où x et y appartiennent respectivement à deux espaces L vectoriels E et F, est différentiable au point  $x_0$  s'il existe une application linéaire et continue (la différentielle au point  $x_0$ ), y = U(x) telle que, quelle que soit l'application  $x = g(\lambda)$ ,  $\lambda$  réel, différentiable en  $\lambda_0$ , avec  $x_0 = g(\lambda_0)$ , l'application  $\Phi(\lambda) = f[g(\lambda)]$  soit différentiable et  $\Phi'(\lambda_0) = U[g'(\lambda_0)]$ .

La différentielle est unique et la différentielle d'une combinaison linéaire est la combinaison linéaire des différentielles.

On a aussi les théorèmes suivants :

Théorème 4. — Si, dans l'espace L vectoriel E chaque point possède un système fondamental dénombrable de voisinages, toute application différentiable de E dans un espace vectoriel L quelconque est continue.

Dans le cas général où E est un espace L vectoriel quelconque, le théorème est faux. Pour démontrer ceci, nous avons construit un espace L vectoriel dont les points sont les suites de nombres réels  $(x_1, x_2, \ldots, x_n, \ldots)$ , dont tous les éléments, sauf un nombre fini, sont nuls. La limite  $X = \lim_{m \to \infty} X^m$ , est définie par la double condition :

 $a. \lim_{m \to \infty} x_n^m = x_n;$ 

b. On peut déterminer deux nombres  $n_0$  et h tels que pour  $n \ge n_0$  et m quelconque, on ait  $|x_n^m| \le h$ .

Nous avons pu construire dans cet espace une fonction différentiable non continue. En conséquence, nous ajouterons la condition de continuité à la définition de la différentiabilité.

Theorems 2. — Soient y = f(x), z = g(y), où x, y, z appartiennent à trois espaces L vectoriels, deux applications différentiables, U(x) et V(y) leurs différentielles respectives. L'application z = F(x) = g[f(x)] est différentiable et sa différentielle W(x) est égale à V[U(x)].

La théorie peut s'étendre aux applications de plusieurs variables  $y = f(x_1, \ldots, x_n)$  en considérant l'application y = f(X) où X est un point de l'espace produit des n espaces des variables  $x_1, \ldots, x_n$ . On a

Theorems 3. — Si  $y = f(x_1, \ldots, x_n)$  est différentiable au point  $(a_1, \ldots, a_n)$ , les applications  $y = f_i(x_i) = f(a_1, \ldots, x_i, \ldots, a_n)$  sont différentiables au point  $x_i = a_i$ .

Nous appellerons différentielles partielles de f les différentielles des applications  $f_i(x_i)$  et l'on a le résultat suivant :

THEOREME 4. — La différentielle d'une application de plusieurs variables est égale à la somme de toutes ses différentielles partielles, tant dans les cas où les variables sont indépendantes que dans le cas où elles dépendent d'autres variables.

Notre définition comprend comme cas particuliers, les définitions de

Ky-Fan (2) et Balanzat (3).

A. Michal et M. Fréchet (5) ont généralisé la théorie de la différentielle, au sens de Stolz, aux applications entre deux groupes topologiques abéliens. Si la topologie de ces groupes peut être exprimée par l'intermédiaire des suites convergentes, toutes application différentiable au sens de A. Michal et M. Fréchet l'est aussi au sens établi dans cette Note. La réciproque n'est pas vraie, même pas dans le cas des espaces métriques (4).

(\*) Séance du 26 janvier 1959.

- (1) J. Math. pures et appl., 16, 1937, p. 233-250.
- (2) J. Math. pures et appl., 21, 1942, p. 289-369.

(3) Mathematica Notha, 9, 1949, p. 29-51.

- (°) Kuratowski, *Topologie*, 1, § 14. Dans ces espaces la condition  $\overline{A} = \overline{\overline{A}}$ , peut ne pas être vérifiée.
  - (5) Portugaliue Mathematicae, 7, 1948, p. 59-72.

CALCUL DES VARIATIONS. — Caractère local élémentaire d'une surface S, paramétrique ou généralisée extrême, qui rend minima une intégrale double variationnelle. Note de M. LAURENT C. YOUNG, présentée par M. Jean Leray.

1. Nous conservons les hypothèses et les définitions de la Note précédente, en particulier l'hypothèse de la régularité. L'existence du plan tangent y a été traitée, nous démontrerons sa continuité et nous indiquerons les conséquences principales, de ce résultat et des méthodes qui y conduisent, pour le calcul des variations, et en particulier, pour le problème d'aire minima de Plateau.

[Dans la démonstration, esquissée précédemment, de l'existence du plan tangent T, nous avions d'abord défini T par l'intermédiaire d'une certaine suite  $\{r_n\}$ , en laissant entrevoir qu'on écarte, par un raisonnement par l'absurde, le cas où une seconde suite conduirait à un plan différent T'. Ce raisonnement aurait été le même que celui qui nous fournira la continuité de T, sauf qu'on aurait utilisé, à la place de l'inélité (2.3) ci-dessous, une certaine égalité correspondante.]

2. En prenant pour origine un second point O', intérieur à S et proche de O, posons f'(x, J) = f(x + x', J) - x'J, où x' est le vecteur OO'; la fonction f' remplira encore nos hypothèses, et S sera encore une solution du problème de minimum correspondant. En nous servant de f', nous obtiendrons des fonctions A', A'\* d'une variable r', qui seront analogues aux fonctions A, A\* de r. Pour r donné et x' suffisamment petit, on vérifie sans peine, lorsque r' = r, une inégalité de la forme

 $A' \leq (1+\epsilon) A$ , donc que  $A'^* \leq 2 A^*$ . Par conséquent, pour  $r' \leq r$ , on aura

$$\Lambda^{\prime \star} \leq 2 \Lambda^{\star} + \mathcal{O}(r^{\prime \alpha}),$$

d'où l'on déduit facilement la relation

$$\limsup_{x'=0} \left( \lim \sup_{r'=0} A'^* \right) \leq 2 \lim_{r=0} A^*.$$

Désignons maintenant par Q (T) l'aire finslérienne de la section de Q par le plan arbitraire T'. En choisissant pour T' une limite quelconque du plan tangent de S au point O' lorsque O' tend vers O, on déduit de (2.2) l'inégalité

$$Q (T') = 2 \lambda Q (T).$$

Cette dernière devra donc rester valable sous une forme transformée

$$(2.4) \qquad \overline{Q}(T') \leq 2k\overline{Q}(T),$$

lorsqu'on prend pour intégrand la fonction f(x, J) = f(x, J) - aJ, où a est un point intérieur à Q. La nouvelle aire finslérienne s'évaluera par la fonction  $f_0(J) - aJ$ , le nouveau corps convexe  $\tilde{Q}$  se réduira à la translation de Q par le vecteur -a.

Désignons maintenant par J un bivecteur non-nul parallèle à T; par b le point-frontière de Q où le plan d'appui est parallèle à T; et par J' l'aire orientée de la section de Q par le plan parallèle à T' qui passe par le point b. En faisant tendre a vers b, on remarque que le côté droit de (2.4) tend vers zéro et il vient  $f_0$  (J') — bJ' < 0, c'est-à-dire

$$(2.5) f_0(\mathbf{J}') \leq f_0(\mathbf{J}) + b(\mathbf{J}' - \mathbf{J}),$$

puisque  $f_0(J) = bJ$ . Or la régularité exige que (2.5) se réduise à une égalité et que J' soit proportionnel à J, donc que l'aire orientée de la section de Q définissant J' s'annule, c'est-à-dire que  $T' = \pm T$ . En outre le signe + est seul possible, car dans le cas contraire, l'inégalité (2.4), qui est maintenant homogène, donnerait

$$f_0(-\mathbf{J}) = 2\hbar f_0(\mathbf{J}) = (2\lambda + 1)u\mathbf{J};$$

donc, contrairement aux hypothèses sur l'intégrand f, on trouverait, pour notre bivecteur J non nul,  $f_0$  (— J)  $\leq$  — (1/2)  $f_0$  (J), en choisissant a = [2k + (1/2)]b/(2k + 1) de façon que

$$(2k+1)n\mathbf{J}=\left(2k+\frac{1}{2}\right)b\mathbf{J}\equiv\left(2k+\frac{1}{2}\right)f_{0}(\mathbf{J}).$$

3. En se servant du résultat démontré, on pourra vérifier qu'au voisinage d'un point intérieur O, la surface S se compose d'un nombre fini k

de disques topologiques, et que ces derniers peuvent se mettre sous la forme

$$x_3 = f_n(x_1, x_2) = (n = 1, 2, \dots, k),$$

où  $x_4$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  représentent un choix local du système de coordonnées cartésiennes, et où les  $f_n$  sont des fonctions, continues et à dérivées partielles continues, qui remplissent la condition  $f_{n+4} \geq f_n$ . En outre, chacun des disques en question, est lui-même, pour son bord, une surface qui rend minima notre intégrale double variationnelle.

Ces résultats s'étendent, sans changer de raisonnements, au cas un peu plus compliqué où O est un point-frontière de S, pourvu qu'il s'agisse d'un bord suffisamment élémentaire au voisinage de O. En particulier ce sera le cas, lorsque B tout entier est un « bord quasi polygonal », composé d'un nombre fini de polygones curvilignes disjoints, orientés et fermés, dont on suppose que les côtés sont des arcs deux fois différentiables, et que les angles ne s'annulent pas.

4. Dans le problème d'aire minima de Plateau, il s'ensuit que pour un tel bord, la solution se confond avec celle qu'on trouve dans les Mémoires classiques d'il y a un peu plus d'une vingtaine d'années : ces Mémoires se bornaient cependant aux surfaces dont la caractéristique d'Euler ne dépasse pas une constante fixe, donnée à l'avance, et c'est là une restriction topologique assez déplaisante que nous pouvons enfin écarter.

Par contre, pour un bord non quasi polygonal, notre solution « véritable » peut fort bien être distincte de la solution restreinte de ces Mémoires, même pour un bord se réduisant à une seule courbe de Jordan rectifiable : cela ressort d'un exemple dû à M. Fleming. Les deux solutions seront encore analytiques à l'intérieur.

5. Il est remarquable que, pour approfondir ainsi l'étude du minimum de l'aire ordinaire, il semble nécessaire d'utiliser des méthodes basées sur l'aire finslérienne. D'ailleurs nos méthodes, qui utilisent la théorie des surfaces généralisées, ont en quelque sorte interverti l'ordre historique. Il est maintenant plus facile de démontrer l'existence de la solution véritable, qui n'a naturellement pas besoin d'être unique, que de démontrer celle de la solution topologiquement restreinte, que nous avons étudiée ailleurs. Dans le cas général régulier, on démontre ensuite, pour la solution restreinte, tout comme pour la solution véritable, mais dans un cadre nécessitant des précautions, qu'elle possède à l'intérieur un caractère local élémentaire. Jusqu'ici, d'après les beaux travaux de MM. Sigalov, Danskin, Cesari, et les nôtres, pour le type du disque ou pour un type plus élevé, on avait seulement une solution restreinte, absolument continue au sens de Tonelli, et telle que son intégrale de Dirichlet converge.

GÉOMÉTRIE. — Conditions necessaires et suffisantes pour qu'une variété soit un espace d'Einstein. Note (\*) de M. André Avez, présentée par M. Joseph Pérès.

On donne deux conditions nécessaires et suffisantes pour qu'une variété à n dimensions  $V_n$  soit un espace d'Einstein. La première est locale, la seconde suppose  $V_n$  close. Les résultats sont indépendants de la signature de la métrique  $g_{\alpha\beta}$ .

Notations. — Ce sont celles de M. Lichnerowicz (1).

Lemme. — Si  $A_{\alpha\beta}$  symétrique est de classe  $C^4$ , l'application  $\phi_{\alpha} \to A_{\alpha\beta} \phi^{\beta}$  est un endomorphisme de l'espace des vecteurs fermés si et seulement si  $A_{\alpha\beta} = k \cdot g_{\alpha\beta}$ , où k = Cte.

La condition est manifestement suffisante, montrons qu'elle est nécessaire. Pour tout vecteur fermé  $\phi_{\alpha}$ ,  $A_{\alpha\beta}\phi^{\beta}$  doit être fermé, c'est-à-dire

$$(\nabla_{\!\lambda} A_{\alpha\beta} - \nabla_{\!\beta} A_{\alpha\lambda}) \, \phi^\alpha + (A_{\alpha\beta} \nabla_{\!\lambda} \phi^\alpha - A_{\alpha\lambda} \nabla_{\!\beta} \phi^\alpha) = o.$$

Soit  $V^{\alpha}$  un vecteur arbitraire en un point arbitraire  $(x^{\alpha})_0$  de  $V_n$ , prenons des coordonnées normales  $x^{\alpha}$  en ce point et posons

$$U = \frac{1}{2} \, (V_\alpha.x^\alpha)^2.$$

La fonction U ainsi définie localement est prolongeable en une fonction U' sur  $V_n$  tout entière. Le champ fermé  $\varphi_\alpha = \partial_\alpha U'$  est tel que  $(\varphi_\alpha)_0 = 0$  et  $(\nabla_\beta \varphi_\alpha)_0 = V_\alpha V_\beta$ ; (1) donne alors

$$A_{\alpha\beta}\,V_{\lambda}\,V^{\alpha}\!=\!A_{\alpha\lambda}\,V_{\beta}\,V^{\alpha},\qquad\text{soit}\quad A_{\alpha\beta}\,V^{\alpha}\!=\!k\,V_{\beta},$$

or V<sub>α</sub> est arbitraire, donc

$$\Lambda_{\alpha\beta} = k.g_{\alpha\beta}.$$

(1) devient

$$\varphi_{\beta} \partial_{\lambda} k = \varphi_{\lambda} \partial_{\beta} k$$

et comme  $\varphi_{\alpha}$  est arbitraire  $\partial_{\lambda} k = 0$ , donc k = Cte.

Theoreme 1. —  $V_n$  de classe  $C^*$  est un espace d'Einstein si et seulement si l'application  $\varphi_{\alpha} \to \nabla^{\lambda} \nabla_{\lambda} \varphi_{\alpha}$  est un endomorphisme de l'espace des vecteurs fermés.

(2) 
$$R^{\alpha}{}_{\beta}\phi_{\alpha} = \nabla^{\alpha} \nabla_{\beta}\phi_{\alpha} - \nabla_{\beta}(\nabla_{\alpha}\phi^{\alpha})$$

s'écrit, si  $\varphi_{\alpha}$  est fermé, et si  $R_{\alpha\beta} = k \cdot g_{\alpha\beta}$ :

$$k\varphi_{\beta} + \nabla_{\beta}(\nabla_{\alpha}\varphi^{\alpha}) = \nabla^{\alpha}\nabla_{\alpha}\varphi_{\beta}$$

 $k \cdot \varphi_{\beta} + \nabla_{\beta}(\nabla_{\alpha}\varphi^{\alpha})$  étant fermé,  $\nabla^{\alpha}\nabla_{\alpha}\varphi_{\beta}$  l'est aussi. La condition est donc nécessaire. Montrons qu'elle est suffisante.

Si  $\varphi_x$  étant fermé,  $\nabla^x \nabla_x \varphi_\beta$  l'est aussi, (2) montre que  $R^\alpha{}_\beta \varphi_x$  est fermé. Comme  $\varphi_x$  est un vecteur fermé arbitraire le lemme montre que  $R_{\alpha\beta} = k.g_{\alpha\beta}$ ... THÉORÈME 2. — Même théorème pour l'espace des vecteurs homologues à zéro.

Même démonstration.

Théorème 3. — V<sub>n</sub> close, de classe C4 est un espace d'Einstein si et seulement si l'application  $\varphi_x \to \nabla^x \nabla_x \varphi_x$  est un endomorphisme de l'espace des vecteurs co fermés.

En passant au revêtement orientable à deux feuillets, on peut supposer V<sub>n</sub>

orientable.

La condition est nécessaire :

Si  $\varphi_x$  est cofermé, (2) s'écrit  $k \cdot \varphi_\beta = \nabla^x \nabla_\beta \varphi_x$ .

$$k \cdot \varphi_{\beta} = \nabla^{\alpha} \nabla_{\beta} \varphi_{\alpha}.$$

 $\nabla^{\alpha}\nabla_{\beta}\varphi_{\alpha}$  est donc cofermé, et pour tout U de classe  $C^2$ ,

$$\int_{v_{\pi}} \partial^{\beta} \mathbf{U} \, \nabla^{\alpha} \, \nabla_{\beta} \, \phi_{\alpha} \, dv = 0,$$

soit

$$\int_{\gamma_n} \nabla^\alpha \, \partial^\beta \, \mathrm{U} \, \nabla_\beta \, \phi_\alpha \, \mathrm{d} c = 0,$$

d'où

$$\mathbf{0} = \int_{\mathbf{V}_{\mathbf{A}}} \nabla^{\beta} \, \partial^{\alpha} \, \mathbf{U} \, \nabla_{\beta} \, \varphi_{\mathbf{A}} \, dv = - \int_{\mathbf{V}_{\mathbf{A}}} \partial^{\alpha} \, \mathbf{U} \, \nabla^{\beta} \, \nabla_{\beta} \, \varphi_{\mathbf{A}} \, dv,$$

 $\nabla^{\beta}\nabla_{\beta}\phi_{\alpha}$  est donc cofermé.

La condition est suffisante:

 $\varphi_{\alpha}$  étant cofermé, supposons que  $\nabla^{\beta}\nabla_{\beta}\varphi_{\alpha}$  le soit; les calculs faits pour la condition nécessaire montrent que  $\nabla^3 \nabla_x \varphi_3$  l'est aussi. Donc, d'après (2)  $R^{\alpha}{}_{\beta} \varphi_x$ est cofermé, et par suite, pour tout U:

$$\int_{V} \mathbf{R}^{\alpha} \mathbf{g} \, \varphi_{\alpha} \, \partial^{\beta} \, \mathbf{U} \, dv = 0.$$

Prenons en particulier  $\varphi_{\alpha} = \nabla^{\lambda} F_{\lambda \alpha}$ , où  $F_{\lambda \alpha}$  est une 2-forme arbitraire. La formule de Stokes donne:

(3) 
$$\int_{-\nabla_{\lambda}} \nabla_{\lambda} (R_{\alpha\beta} \, \partial^{\beta} \, U) \, F^{\lambda\alpha} \, d\nu \equiv o.$$

Si  $\psi_{h\alpha}$  est une 2-forme arbitraire, posons (2)

$$F_{\lambda\alpha}\!=\!\psi_{\lambda\alpha}\psi^{\sigma\nu}\nabla_{\sigma}(R_{\nu\beta}\partial^{\beta}U).$$

(3) s'écrit alors

$$\int_{V_{\epsilon}} [\psi^{\lambda\alpha} \nabla_{\lambda} (R_{\alpha\beta} \partial^{\beta} U)]^{2} dc = 0$$

Pt

$$\psi^{\lambda\alpha}\nabla_{\lambda}(R_{\alpha\beta}\partial^{\beta}U) = 0.$$

Comme  $\psi_{\lambda x}$  est arbitraire,  $R_{x\beta}\partial^{\beta}U$  est fermé, et cela pour tout U. Les théorèmes 1 et 2 entraînent alors  $R_{\alpha\beta} = k \cdot g_{\alpha\beta}$ .

- (\*) Séance du 16 février 1959.
- (1) LICHNEROWICZ, Théorie globale des connexions et des groupes d'holonomie, Dunod, Paris.
  - (2) (4) ne peut se déduire immédiatement de (3) en métrique non elliptique.

HYDRODYNAMIQUE. — Sur l'entraînement d'air par frottement sur une veine liquide cylindrique. Note (\*) de M. RAYMOND F. SIMONIN, présentée par M. Georges Darmois.

On a appelé longueur ou rayon capillaire la longueur  $\lambda \sqrt{A/\varsigma}$ , sphère capillaire la sphère de rayon  $\lambda$  et pression de Laplace ou Laplacienne, la différence  $\Delta P$  des pressions rencontrées quand on passe d'une face à l'autre au point M d'une surface de séparation liquide-gaz, et qui est égale au double produit par la constante capillaire A de la courbure moyenne en M. On voit :

1º que la Laplacienne est nulle en chaque point du niveau général;

2° que la Laplacienne au zénith d'une bulle qui atteint le niveau général en faisant surface, ou Laplacienne initiale détermine entièrement la bulle car sa Laplacienne y est identique à celle du même point à l'instant de sa génération.

On a vu qu'on pouvait calculer le rapport limite du débit d'air entraîné  $q_a = f.v_a = (\nu - n)v_a$  avec  $v_a = (4/3)\pi \lambda^3$  au débit d'eau entraînante  $q_e = \nu v_e$  avec  $v_e = 2\pi\lambda^3$  en appliquant à l'écoulement sans frottement des deux fluides le principe de la conservation de l'énergie superficielle.

Le grain d'énergie superficielle  $\gamma$  transporté sur un volume d'eau élémentaire  $v_e$  débité à la fréquence  $\nu$  est restitué à la masse d'eau scindé en trois parties : 3/6, 2/6 et 1/6 pour former une bulle si la fréquence  $\nu$  est suffisante. Le maximum du rapport  $\gamma$  est égal à 2/3 quand  $f=\nu-1$  et la fréquence aérolaire  $\nu$  très grande. On a alors

$$\frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{v_a}{v_c}=\frac{v_a}{v_c}.$$

Ce rapport limite est donc le rapport du volume de la sphère de diamètre capillaire au volume du cylindre de diamètre et de hauteur égaux au diamètre de la sphère.

Si l'on admet que la restitution est indépendante de la forme du volume élémentaire  $v_a$  pour vu qu'il soit porteur d'un grain  $\chi$ , le volume  $v_a$  étant celui de la sphère de rayon capillaire, le rapport  $\gamma$  qui a pour limite  $v_a/v_e$  sera maximum quand le volume transporteur du grain sera minimum : celui d'une goutte sphérique de rayon capillaire. On en déduit que dans l'entraînement d'air sans frottement, le débit d'air entraîné est au plus égal au débit d'eau entraînante.

Mais le rapport y peut être augmenté d'une autre manière en fournissant

in situ au volume élémentaire d'air entraîné  $v_a$  un complément d'énergie superficielle à l'instant de sa génération, c'est-à-dire à l'instant où la courbure de la surface de séparation change de signe. Ce résultat peut être obtenu par diminution de la Laplacienne en utilisant l'énergie quadratique des molécules d'air entraînées par frottement dans la couche limite qui se forme autour de la veine libre suivant les lois semi-expérimentales de l'aérodynamique. Il suffira de soulever le périmètre orifice de l'ajutage générateur de la veine d'une hauteur L suffisante au-dessus du niveau général. En effet, quand la longueur de la veine libre était négligeable, la pression de l'air ambiant qui était  $P_4 = B$  à l'intersection de la surface de la veine et de la zone sphérique libre devient  $B + \rho x$  au parallèle d'impact.



 $\rho x$  qui a son origine dans la tension de frottement de l'air sur la veine libre, représente la pression d'arrêt de l'air que donnerait un micromanomètre raccordé à un tube de Pitot disposé en un point du parallèle d'impact.

La Laplacienne qui était maximum à l'instant du changement de signe de la courbure avait pour valeur  $\Delta P_{\text{M}} = B - (B + \rho Z_{\text{M}}) = -\rho Z_{\text{M}} = 2A/Rm$ , devient avec intervention du frottement et au même instant,  $\Delta P_{\text{M}}' = B + \rho x - (B + \rho Z_{\text{M}}')$  ou  $\rho x - \rho Z_{\text{M}}' = 2A/R_{\text{M}}'$  et l'on a  $Z_{\text{M}}' < Z_{\text{M}}$  et  $R_{\text{M}}' > R_{\text{M}}$  avec  $(x - Z_{\text{M}}') R_{\text{M}}' = 2A/\rho = 2\lambda^2$ .

La surface de séparation qui était une zone sphérique reste de révolution. Mais la courbure moyenne au point M croît, comme la Laplacienne en ce point, c'est-à-dire avec sa distance à l'axe. Simultanément, décroît la pression d'arrêt  $\rho h$  de l'air au point M, conformément à la loi de distribution de la vitesse quadratique à la pression B justiciable alors de mesures directes. A l'instant de la formation de la nouvelle surface libre, le volume d'air emprisonné à la pression B n'est plus  $v_a = (4/3) \pi \lambda^3$  mais  $v_a' > v_a$  du fait de la diminution de la courbure de la surface libre enveloppante et l'on a  $v_a' = (4/3) \pi \lambda^3 k^3$ ,  $k\lambda$  étant le rayon agrandi de la nouvelle cavité sphérique qui occlut l'air.

Un raisonnement identique à celui déjà exposé montre que lors de la ferme-

ture de la cavité sphérique sous l'effet de la tension superficielle, la bulle engendrée a un rayon  $R_0 = kb$  et une Laplacienne

$$\Delta P_0 = \frac{2A}{kb} = \frac{2\sqrt{2}}{k} \frac{A}{\lambda} = \frac{2\sqrt{2}}{k} \rho \lambda.$$

Cette Laplacienne est alors la Laplacienne initiale de la bulle, celle-ci ayant la même valeur qu'à l'instant de la génération. Le rayon étant seul changé, la fréquence de génération des bulles pour les grandes vitesses de la veine, la fréquence aréolaire ν' est la même qu'antérieurement, mais le rapport γ' devient à la limite

$$\gamma' = \frac{c_a}{c_c} = \frac{\frac{4}{3}\pi\lambda^3\lambda^4}{\frac{2\pi\lambda^3}{3}} = \gamma\lambda^3.$$

Pour v suffisante, et à la limite, on a  $\gamma' = (2/3) \, k^3$ , c'est-à-dire  $k = [(3/2) \, \gamma']^{1/3}$  qui donne pour

$$R_0\!=\!\frac{\left(\frac{3}{2}\gamma'\right)^{\frac{1}{3}}}{2^{\frac{1}{2}}}\qquad\text{et}\qquad \Delta P_0\!=\!\frac{2^{\frac{3}{2}}}{\left(\frac{3}{2}\gamma'\right)^{\frac{1}{3}}}\rho\lambda.$$

Les mesures effectuées par la méthode des deux compteurs, avec j = 2 mm ont donné les résultats suivants avec L = 30 mm.

Sous une charge H = 10 m d'eau,  $\gamma' = 1$ , soit  $R_0 = 2,17 \text{ mm}$  et  $\Delta P_0 = 6,5 \text{ mm}$  d'eau alors qu'on avait sous cette même charge  $\gamma = 0,63$ , soit b = 1,89 mm et  $\Delta P_0 = 7,5 \text{ mm}$  d'eau avec L = 0 (écoulement sans frottement).

Avec L = 30 mm, H = 20 m,  $\gamma' = 1,27$ , H = 30 m,  $\gamma' = 1,46$ . Sous la charge fixe de 30 m,  $\gamma' = 1,6$  pour L = 100 mm et  $\gamma' = 2$  pour L = 230 mm.

Conformément à la théorie hydrodynamique et aux lois de l'aérodynamique, on trouve donc :

1° qu'à débit d'eau constant,  $\gamma'$  augmente avec la longueur libre de la veine; 2° qu'à longueur libre fixe,  $\gamma'$  augmente avec le débit d'eau.

Enfin l'observation et la photographie montrent bien que le diamètre initial des bulles d'un essaim augmente avec  $\gamma'$ .

Note annexe. — Pour la vérification expérimentale, on a choisi la photographie ci-jointe représentant les bulles d'un essaim qui s'approchent du niveau général. Le jet non visible a un rayon j=2 mm sous une charge H=33 m d'eau et une longueur libre de 43 cm. Le rapport des débits d'air entraîné et d'eau entraînante est  $\gamma'=q_a/q_e=2,6$ .

On a choisi une bulle dont la vitesse ascensionnelle était faible devant la vitesse d'obturation (1/500° de seconde) de manière à apparaître sphérique sur le cliché. On a dessiné son contour circulaire sur un papier transparent, le diamètre mesuré de cette bulle est de 4,2 mm. L'échelle linéaire mesurée

de la photographie étant de 1,5, on trouve pour le diamètre réel de la bulle  $D = 4, 2 \times 1, 5 = 6,3$  mm.

Le calcul théorique donnerait pour D la valeur  $\Delta = 4, 17 \times \sqrt[3]{2,6}$  c'està-dire  $\Delta = 5, 8$  mm soit une valeur approchée à 8 % près.

- (\*) Séance du 16 février 1959.
- MÉCANIQUE DES FLUIDES APPLIQUÉE. Note sur la détermination de la courbe de résistance d'une maquette de navire à partir d'essais de remorquage sous tractions constantes. Note (\*) de M. Robert-Jean Balquet, présentée par M. Joseph Pérès.

Le Professeur M. A. Abkowitz ayant mis l'expérience de l'Institut de Technologie du Massachusset à notre disposition, nous avons pu achever en mai 1958 la construction, à l'École Nationale Supérieure de Mécanique de Nantes, d'un bassin d'essai de 35 m utilisant un dispositif de remorquage sous traction constante.

Un appareillage électronique nous permettant d'enregistrer la vitesse de la maquette de façon pratiquement continue, l'étude théorique puis expérimentale de la loi d'accélération d'une carène sous traction constante nous a donné l'occasion de multiplier le nombre des relevés expérimentaux sans pour cela accroître le nombre des essais.

Nous indiquerons ici le principe de la méthode ainsi que les résultats qu'on peut en attendre.

Dans la Note suivante nous aborderons le développement d'un procédé de calcul de la résistance complémentaire de forme à partir des mêmes essais de remorquage sous tractions constantes.

Nous utiliserons les notations suivantes :

Soit M la masse d'une maquette de navire et R (V) sa résistance à la marche à une vitesse de remorquage V.

Soit T la valeur de la traction, constante au cours d'un remorquage, mais susceptible de prendre de gramme en gramme toutes les valeurs comprises entre o et 200 g-poids.

Soit  $\mu$  (V) une masse d'eau fictive supposée entraînée par viscosité à la vitesse V de la carène et présentant la même inertie que la masse d'eau réelle  $\mu_0$  (V) qui constitue effectivement le sillage du modèle, sillage au sein duquel la répartition des vitesses ne nous est pas connue.

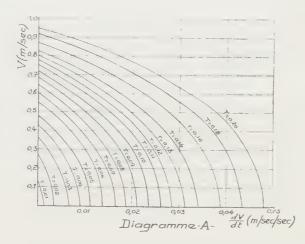
Soit *m* l'équivalent-masse du dispositif de remorquage, ramené à la vitesse V de la maquette.

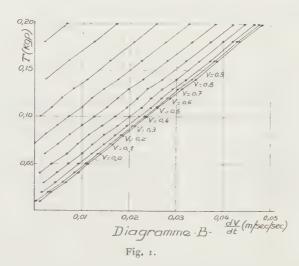
Soit enfin f(V) = aV + b la résultante des frottements mécaniques du dispositif de remorquage, frottements dont nous supposerons l'étalonnage

effectué une fois pour toutes et dont la variation a été reconnue expérimentalement linéaire.

L'application des théorèmes généraux de la mécanique rationnelle à l'ensemble des corps en mouvement conduit immédiatement à la relation :

(1) 
$$\frac{d\mathbf{V}}{dt} = \frac{\mathbf{T} - f(\mathbf{V}) - \mathbf{R}(\mathbf{V})}{m + \mathbf{M} + \mu(\mathbf{V}) + \frac{\mathbf{V}}{2} \frac{d\mu(\mathbf{V})}{d\mathbf{V}}}.$$





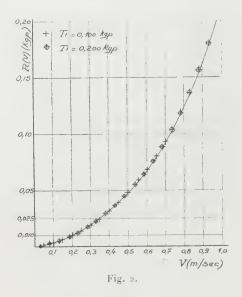
Nous obtenons ainsi les équations des courbes représentatives des variations de l'accélération dV/dt en fonction de la vitesse V (diagramme A), courbes qu'il est facile d'obtenir par des procédés numériques ou graphiques à partir des variations enregistrées de V en fonction du temps t pour chaque valeur  $T_i$  de la traction T.

Ainsi l'accélération  $d\mathbf{V}/dt$  est-elle fonction des deux variables indépendantes  $\mathbf{V}$  et  $\mathbf{T}$ ; par conséquent une dérivation partielle de  $\mathbf{T}$  par rapport

à dV/dt (graphiquement par exemple) permet de définir les variations en fonction de V de

(2) 
$$F(V) = m + M + \mu(V) + \frac{V}{2} \frac{d\mu(V)}{dV} - \frac{dT}{d(\frac{dV}{dt})}.$$

On vérifie sur le diagramme B que les courbes représentatives de la traction T en fonction de l'accélération dV/dt pour chaque valeur  $V_i$ 



de la vitesse V sont bien les droites définies par la formule (1); ceci prouve encore que la quantité F (V) de l'expression (2) est uniquement fonction de la vitesse et que par conséquent les accélérations mises en jeu sont suffisamment faibles pour que le potentiel des accélérations puisse être négligé — ce qui se trouve implicitement admis dans le calcul.

La fonction F(V) étant ainsi déterminée, la résistance à la marche peut être calculée pour chaque valeur  $T_i$  de la traction T

(3) 
$$R(V) = T_i - f(V) - F(V) \left(\frac{dV}{dt}\right)_{T_i}$$

Nous avons ainsi tracé (fig. 2) la courbe de résistance totale d'une maquette de navire marchand de 2,12 m et d'un déplacement sur lest de 38 kg-poids.

Remarque. — Lorsqu'il n'est pas nécessaire de disposer d'un grand nombre de relevés expérimentaux, une première approximation de la courbe de résistance peut être obtenue en extrapolant l'un quelconque des deux diagrammes A ou B jusqu'aux valeurs nulles de l'accélération.

La correction f(V) à apporter aux valeurs de la traction T peut être en

partie obtenue sur le diagramme B puisque l'ordonnée à l'origine de la droite (V=o) fournit le terme de frottement statique b; il est intéressant de pouvoir déterminer b à l'instant précis des essais, ce terme s'étant révélé sensible aux conditions de l'expérience.

(\*) Séance du 16 février 1959.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Nombre de scalaires indépendants déterminés par des grandeurs tensorielles. Note (\*) de M. Philippe Leruste, présentée par M. Louis de Broglie.

Soit un certain nombre N de grandeurs tensorielles  $T^{(i)}(i=1,2,\ldots,N)$  dont les composantes seront notées  $C_{\alpha\beta\ldots}^{(i)}$ .

Nous nous proposons de démontrer que le nombre de scalaires indépendants  $\mathbf I$  que l'on peut former par multiplication contractée à partir de ces grandeurs tensorielles  $\mathbf T^{(i)}$  est donné par

$$I = \left(\sum_{i} n_i p_i\right) - k,$$

où

 $n_i$  est le nombre de composantes indépendantes qui détermine la grandeur  $\mathbf{T}^{(i)}$  soit par exemple :

pour un scalaire : n = 1;

pour un vecteur : n = 4;

pour un tenseur du second rang : n = 16;

pour un tenseur symétrique du second rang : n = 10;

 $p_i$  est égal à 1 si les coordonnées de  $\mathbf{T}^{(i)}$  sont réelles;

 $p_i$  est égal à 2 si les coordonnées de  $\mathbf{T}^{(i)}$  sont complexes;

k est déterminé par le nombre de directions covariantes que les  $\mathbf{T}^{(i)}$  permettent de définir. Plus précisément pour  $\mathbf{E}_4$  si avec les  $\mathbf{T}^{(i)}$  on peut définir :

a. au moins un repère complet,  $u_{\alpha_1}^{(1)}$ ,  $u_{\alpha_2}^{(2)}$ ,  $u_{\alpha_3}^{(3)}$ ,  $u_{\alpha_4}^{(4)}$ : k = 6;

b. seulement deux directions de droite,  $u_{\alpha_i}^{(1)}$ ,  $u_{\alpha_i}^{(2)}$ : k = 5;

c. seulement une direction de 2-plan,  $u_{\alpha,\alpha}: k=4$ ;

d. seulement une direction de droite,  $u_{\alpha}: k=3$ ;

e. aucune direction privilégiée : k = 0.

Démonstration. — Comme à partir d'un repère quelconque on peut toujours définir un repère orthonormé par la méthode d'orthogonalisation de Schwartz, nous n'utiliserons que de tels repères et en particulier nous supposerons que les vecteurs  $u_{\alpha i}^{(j)}$  sont normés et orthogonaux entre eux.

Dans un repère quelconque une grandeur réelle  $T^{(i)}$  est définie par la donnée de  $n_i$  composantes indépendantes. Une grandeur imaginaire  $T^{(j)}$  peut toujours s'écrire  $T^{(j)} = U^{(j)} + V^{(j)}$  où  $U^{(j)}$  et  $V^{(j)}$  sont des tenseurs réels.  $T^{(j)}$  est alors

défini par les  $2n_j$  composantes des tenseurs  $\mathbf{U}^{(j)}$  et  $\mathbf{V}^{(j)}$ . Dans tous les cas le nombre des composantes indépendantes déterminant un tenseur  $\mathbf{T}^{(i)}$  est  $n_i p_i$  avec la définition de  $p_i$  donnée au début.

a. Dans le cas où l'on peut former au moins un repère covariant complet  $U = (u_{\alpha_1}^{(1)}, u_{\alpha_2}^{(2)}, u_{\alpha_3}^{(3)}, u_{\alpha_4}^{(4)})$  déterminé uniquement par les  $T^{(i)}$ , on peut, au lieu de se donner les quantités  $C_{\alpha\beta\ldots}^{(i)}$  dans un repère quelconque :

1° définir la position du repère U par rapport aux axes initiaux. Un tel repère U est déterminé par six quantités indépendantes, auxquelles aucun scalaire ne saurait être attaché (en effet par changement du repère initial ces quantités varient toutes de façon arbitraire);

2° définir dans le repère U les composantes  $\overline{C}_{\alpha\beta...}^{(i)}$  des  $T^{(i)}$ . Il n'ya plus, parmi ces composantes, que  $\left(\sum_{i}n_{i}p_{i}\right)$ —6 qui soient indépendantes, 6 ayant déjà servi à fixer le repère U. Or le repère U étant déterminé de façon covariante, les composantes des  $T^{(i)}$  y sont des scalaires. D'ailleurs on peut écrire leur expression sous forme de produit tensoriel contracté, par exemple l'une d'elles :

$$C_{121} := C_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha}^{\ i} \ u_{\alpha_1}^{(1)} u_{\alpha_2}^{(2)} u_{\alpha_3}^{(3)}$$
 .

D'après le 2° dans le système U il y a  $\left(\sum_{i}n_{i}p_{i}\right)$ — 6 composantes (qui sont des scalaires) indépendantes. On a donc trouvé  $\left(\sum_{i}n_{i}p_{i}\right)$ — 6 scalaires indépendantes et, d'après le 1° on ne saurait attacher de scalaire aux six autres quantités indépendantes qui figurent dans les coordonnées  $C_{\alpha\beta,...}^{(i)}$ . Donc dans ce cas a où l'on peut définir un repère covariant U il y a  $\left(\sum_{i}n_{i}p_{i}\right)$ — 6 scalaires indépendants et pas plus.

b. Dans le cas où l'on peut définir seulement deux directions  $u_{x_i}^{(1)}$ ,  $u_{\alpha_i}^{(2)}$ , au lieu de se donner les quantités  $C_{\alpha\beta,...}^{(\ell)}$  dans un repère quelconque, on peut :

1° définir la position des vecteurs  $u_{\alpha_1}^{(1)}$ ,  $u_{\alpha_2}^{(2)}$  par rapport au repère initial; un tel ensemble  $u_{\alpha_1}^{(1)}$ ,  $u_{\alpha_2}^{(2)}$  est déterminé par cinq paramètres indépendants auxquels, de même que précédemment, il ne saurait être attaché de scalaire. On complète par deux autres axes arbitraires  $u_{\alpha_3}^{(3)}$ ,  $u_{\alpha_4}^{(4)}$  pour former un repère V orthonormé;

2° définir, dans le repère V, les composantes  $\overline{C}_{\alpha\beta...}^{(l)}$ . Il n'y a plus parmi celles-ci que  $\left(\sum_{i}n_{i}p_{i}\right)$  — 5 composantes indépendantes. Il faut démontrer que

ces composantes sont encore des scalaires. Comme  $u^{(4)}$  et  $u^{(2)}$  sont définis de façon covariante il suffit de démontrer que ces composantes sont indépendantes de la position des axes  $u^{(3)}$  et  $u^{(4)}$ . Pour cela on peut remarquer que si l'une d'elles  $C_x$  dépendait de cette position, alors l'équation  $C_x = \lambda$  (par exemple), où  $\lambda$  est un nombre arbitraire mais fixe (zéro par exemple), permettrait de

définir de façon covariante une position des axes  $u_{\alpha_i}^{(3)}$  et  $u_{\alpha_i}^{(4)}$  c'est-à-dire une nouvelle direction covariante de  $E_4$  ce qui est contraire à l'hypothèse b. Dans ce cas les composantes sont donc encore des scalaires et  $\left(\sum_i n_i p_i\right) = 5$  d'entre eux sont indépendantes d'après le 2°. D'après le 1° aux cinq autres quantités indépendantes ne saurait être associé aucun scalaire. Il y a donc  $\left(\sum_i n_i p_i\right) = 5$  scalaires indépendants dans le cas b.

Pour les autres cas un raisonnement analogue permettrait de trouver les valeurs de k données au début.

Nous n'avons utilisé que les repères orthonormés de E4, on peut donc aussi considérer les grandeurs demi-tensorielles ou spineurs. En effet à un spineur sont attachés des éléments tensoriels qui le définissent. Le nombre des composantes indépendantes de ces tenseurs étant évidemment égal au nombre des composantes indépendantes du spineur, la règle du début s'étend automatiquement aux grandeurs spinorielles.

Exemples et applications. — Tenseur du second rang symétrique. — On peut définir un repère covariant de  $E_4$  (celui des quatre vecteurs propres) d'où  $I = (10 \times 1) - 6 = 4$ . Les quatre scalaires trouvés sont les quatre valeurs propres du tenseur.

Spineur du premier ordre. — On peut définir un repère covariant de  $E_{4}$ .  $I=(4\times 2)-6=2$ . Les deux scalaires trouvés sont les deux invariants bien connus  $\psi^+\psi$  et  $\psi^+\gamma_5\psi$ . (Nous n'avons pas fait ici la distinction entre scalaire et pseudo-scalaire, d'ailleurs le carré d'un pseudo-scalaire est un scalaire dans le cas où n'interviennent que des repères orthonormés.)

La présente règle peut être utilisée lorsqu'il s'agit d'écrire tous les couplages possibles entre différents champs ou dans la théorie lagrangienne des champs non linéaires se propageant dans un milieu homogène isotrope (¹). Par exemple une fonction de Lagrange  $\mathcal L$  ne contenant pas de dérivées du champ d'ordre supérieur à un et généralisant celle de Klein-Gordon dépend de  $\psi$  et  $\partial_{\mu}\psi$  ( $\psi$  complexe). Il est facile de voir que : n=4+1; p=2; k=5. Le nombre de scalaires dont  $\mathcal L$  peut dépendre est donc 5 (¹). Sous les mêmes conditions la généralisation du cas de Dirac conduit à 3 (scalaires. D'autres considérations (invariance de jauge, équations du premier ordre, etc.) peuvent éliminer un certain nombre d'entre eux. De même la fonction de Lagrange la plus générale d'un champ de vecteurs réels  $A_{\mu}$  dépend de 14 scalaires (y compris  $\partial^{\mu}A_{\mu}$ ).

<sup>(\*)</sup> Séance du 13 novembre 1957.

<sup>(1)</sup> PHILIPPE LERUSTE, Représentation la grangienne d'un fluide parfait (à paraître dans  $Acta\ Phys.\ Pol.$ ).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Lagrangien d'une masse fluide relativiste libre. Note (\*) de MM. Francis Halbwachs et Jean-Pierre Vigier, présentée par M. Louis de Broglie.

On applique le formalisme général précédemment décrit à un lagrangien quadratique contenant une énergie de rotation propre exprimée en variables d'Einstein-Kramers. On trouve comme moment angulaire une expression généralisant correctement l'expression classique.

De nombreux travaux récents sur les fluides à spin relativistes (¹), (²), (³), (⁴), (⁵) représentent l'état local de ceux-ci au moyen d'un système de quatre vecteurs unitaires orthogonaux mobiles  $b_{\mu}^{(\xi)}(\xi=r,4;r=1,2,3;b_{\mu}^{(\xi)}b_{\nu}^{(\xi)}=\delta_{\mu\nu})$ , l'un de ces vecteurs,  $b_{\mu}^{(4)}$ , étant colinéaire à la vitesse unitaire du courant local  $(\dot{x}_{\mu}=icb_{\mu}^{(4)})$ . Il peut être intéressant de considérer de tels fluides comme composés de particules libres supposées sans interaction et réparties de façon continue avec une densité  $\varphi$ . Les variables  $b_{\mu}^{(n)}$  décriront alors la rotation propre globale de chaque particule par la vitesse angulaire généralisée

$$\omega_{\mu\nu} \! = \! \frac{\mathbf{I}}{2} \! \left( \, b_{\mu}^{(\xi)} \, \dot{b}_{\nu}^{(\xi)} - b_{\nu}^{(\xi)} \, \dot{b}_{\mu}^{(\xi)} \right) \ \, (\text{$^{4}$}).$$

La particule doit alors être nécessairement considérée comme possédant une certaine extension. On pourra ainsi appliquer à une telle particule le formalisme général que nons avons proposé dans notre dernière Note (6).

Considérons par exemple une densité lagrangienne quadratique comportant outre le terme ordinaire d'énergie cinétique  $\rho m_0 ic \sqrt{\dot{x}_\mu \dot{x}_\mu}$ , une énergie de rotation propre que, par analogie avec l'énergie classique de rotation  $T = (1/2) \rho I_{jk} \omega_j \omega_k$ , on peut écrire  $T = (1/4) \rho I_{\alpha\beta,\mu\nu} \omega_{\alpha\beta} \omega_{\mu\nu}$ , le tenseur  $I_{\alpha\beta,\mu\nu}$  antisymétrique par rapport à  $\alpha$  et  $\beta$ , et  $\mu$  et à  $\nu$ , et symétrique par rapport aux couples  $(\alpha\beta)$  et  $(\mu\nu)$ , généralisant le tenseur d'inertie classique. Nous le supposerons fonction des  $b_{\mu}^{(r)}$ , mais non de leurs dérivées. Nous poserons  $M_{\mu\nu} = I_{\alpha\beta\mu\nu} \omega_{\alpha\beta}$ . Le tenseur  $M_{\mu\nu}$  généralise l'expression du moment cinétique classique. Notre lagrangien, construit à partir de considérations physiques, sera considéré comme correct si ce tenseur  $M_{\mu\nu}$  se trouve coïncider avec le tenseur moment angulaire  $S_{\mu\nu}$  qui intervient dans les équations de Weyssenhoff. Si l'on ajoute au lagrangien deux conditions de Lagrange qui assurent la conservation de la matière  $(\dot{\rho} = 0)$  et l'orthonormalité de  $b_{\mu}^{(c)}$ , on a la densité lagrangienne :

$$\mathcal{L} = \rho_{\ell} m_0 c \sqrt{\dot{x}_{\mu} \dot{x}_{\mu}} + \frac{\mathrm{i}}{4} \rho \mathrm{M}_{\mu\nu} \omega_{\mu\nu} + \rho \dot{x}_{\mu} \partial_{\mu} \mathrm{S} + (\lambda_{\mu\nu} b_{\mu}^{\scriptscriptstyle (3)} b_{\nu}^{\scriptscriptstyle (3)} - \delta_{\mu\nu}),$$

 $\partial_{\mu}S$  et  $\lambda_{\mu\nu} = \lambda_{\nu\mu}$  étant des multiplicateurs de Lagrange. Nous avons déjà signalé les propriétés hydrodynamiques de ce fluide (\*).

On passe alors au lagrangien particulaire en divisant par  $\rho$  et en supprimant le terme en  $\partial_{\mu}S$  devenu inutile ce qui donne

$$\mathbb{L} = i m_0 c \sqrt{\dot{x}_\mu \dot{x}_\mu} + rac{1}{4} \mathbb{I}_{x \beta \mu 
u} b_x^{(\xi)} \dot{b}_{eta}^{(\xi)} b_\mu^{(\eta)} \dot{b}_
u^{(\eta)} + \lambda_{\mu 
u} \left( b_\mu^{(\xi)} b_
u^{(\xi)} - \hat{o}_{\mu 
u} 
ight)$$

avec

$$-b_{i}^{\pm}=rac{1}{ie}\dot{x}_{\mu}, \qquad \dot{b}_{\mu}^{\pm}=rac{1}{ie}\ddot{r}_{\mu}.$$

On trouve immédiatement :

$$\begin{split} \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \dot{x}_{\mu}} &= m_0 \dot{x}_{\mu} - \frac{\mathbf{I}}{2\,c^2}\,\mathbf{M}_{\mu\nu} \ddot{x}_{\nu} + \frac{2}{c^2}\,\lambda_{\mu\nu} \dot{x}_{\nu}, \\ \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \ddot{x}_r} &= \frac{\mathbf{I}}{2\,c^2}\,\mathbf{M}_{\mu\nu} \dot{x}_{\nu}, \quad \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \dot{b}_{\mu}^{(r)}} = -\frac{\mathbf{I}}{2}\,\mathbf{M}_{\mu\nu} b_{\mu}^{(r)}. \end{split}$$

D'où, en appliquant les formules de notre dernière Note ( $^{\mathfrak{g}}$ ) (cas du lagrangien contenant  $\ddot{x}_{\mu}$ ) :

$$\begin{split} &G_{\mu}\!=\!m_{\scriptscriptstyle 0}\dot{x}_{\mu}^{}\!-\!\frac{1}{2\,c^{2}}\!\left(4\lambda_{\mu\nu}\!+\!\dot{\mathbf{M}}_{\mu\nu}\right)\dot{x}_{\nu}^{}\!-\!\frac{1}{c^{2}}\mathbf{M}_{\mu\nu}\ddot{x}_{\nu}^{},\\ &S_{\mu\nu}\!=\!\left(-\frac{1}{2}\,b_{\mu}^{(r)}\mathbf{M}_{\nu\lambda}b_{\lambda}^{(r)}\!+\!\frac{1}{2}b_{\nu}^{(r)}\mathbf{M}_{\mu\lambda}b_{\lambda}^{(r)}\!-\!\frac{\dot{x}_{\mu}}{2\,c^{2}}\mathbf{M}_{\mu\lambda}\dot{x}_{\mu}^{}\!+\!\frac{\dot{x}_{\nu}^{}}{2\,c^{2}}\mathbf{M}_{\mu\lambda}\dot{x}_{\lambda}^{}\right). \end{split}$$

D'où, en tenant compte de la relation d'orthonormalité

$$S_{\nu\mu}\!=\!\left(-\,\frac{\imath}{2}\,M_{\nu\lambda}\,\delta_{\mu\lambda}\!+\!\frac{\imath}{2}\,M_{\mu\lambda}\,\delta_{\nu\lambda}\right)\!=\!M_{\mu\nu}.$$

Le moment angulaire introduit par nos hypothèses physiques coïncide donc bien avec celui que définit notre formalisme et le lagrangien choisi représente convenablement la dynamique de la toupie relativiste isolée générale, c'està-dire le mouvement global de la goutte fluide relativiste en rotation étudiée par Bohm et l'un de nous (7).

Ce procédé permet évidemment d'étudier la toupie soumise à un champ extérieur par l'introduction d'un terme d'énergie potentielle. Il permet également de particulariser le mouvement en introduisant par exemple la condition de Frenkel  $M_{\mu\nu}\dot{x}_{\nu}=0$  qui donne la dynamique étudiée par Weyssenhoff (°).

Pour cela nous supposerons que le tenseur d'inertie a toutes ses composantes de temps nulles dans le système propre :  $I_{\alpha\beta\mu\nu}\dot{x}_{\nu} = 0$  soit, en introduisant un coefficient de Lagrange  $a_{\mu[\alpha\beta]}$ :

$$egin{aligned} \mathbf{L} = i m_0 c \sqrt{\dot{x}_\mu \dot{x}_\mu} + rac{1}{4} \mathbf{I}_{lphaetaeta\mu
u}^{\phantom{\dagger}} b_lpha^{(r)} \dot{b}_eta^{(r)} \dot{b}_eta^{(s)} \dot{b}_
u^{(s)} \dot{b}_
u^{(s)} \\ + \lambda_{\mu
u} \left( b_\mu^{(\xi)} b_
u^{(\xi)} - \delta_{\mu
u} 
ight) + \left( a_{
ulphaeta} \dot{x}_\mu - a_{\mulphaeta} \dot{x}_
u 
ight) \mathbf{I}_{lphaeta\mu
u} \end{aligned}$$

Nous avons supprimé dans le second terme les termes en  $b_{\mu}^{(r)}\dot{b}_{\nu}^{(s)}$ , qui sont nuls, ce qui permet d'appliquer la forme plus simple que prend notre méthode

lorsque les  $\ddot{x}_{\mu}$  n'apparaissent pas. Le calcul donne alors

$$egin{aligned} \mathrm{G}_{\mu} &= m_{\scriptscriptstyle 0} \dot{x}_{\mu} + {\scriptstyle 2\,a_{\scriptscriptstyle 
ulpha}} \mathrm{I}_{\stackrel{\mu
u}{ee}} ^{\mu
u} + rac{2}{c^2} \lambda_{\mu
u} \dot{x}_{
u}, \ \mathrm{S}_{\mu
u} &= rac{1}{2} igl( - \mathrm{M}_{
u\lambda} b_{\lambda}^{(r)} b_{\mu}^{(r)} + \mathrm{M}_{\mu\lambda} b_{\lambda}^{(r)} b_{
u}^{(r)} igr), \end{aligned}$$

ce qui, en tenant compte de la condition d'orthonormalité et de la condition de Frenkel fournit, bien  $S_{\mu\nu} = M_{\mu\nu}$ .

(\*) Séance du 9 février 1959.

- (1) AYMARD, Comptes rendus, 243, 1956, p. 885, 1100 et 1198.
- (2) UNAL et VIGIER, Comptes rendus, 245, 1957, p. 1785 et 1890.
- (3) Takabayasi et Vigier, Prog. Theor. Phys., 18, 1957, p. 573.
- (4) Halbwachs, Théorie des fluides à spin relativistes, Gauthier-Villars.
- (5) Halbwachs, Hillion et Vigier, Nuov. Cim., 10, 1958, p. 817.
- (5) Halbwachs et Vigier, Comptes rendus, 248, 1959, p. 934.
- (7) BOHM et VIGIER, Phys. Rev., 109, 1958, p. 1882.
- (\*) Lettre à paraître au Nuovo Cimento.
- (\*) WEYSSENHOFF, Acta Phys. Pol., 9, 1947, p. 8.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Étude de la vitesse unitaire en chaque point d'une masse fluide relativiste en rotation. Note de M. Maurice Kléman, présentée par M. Louis de Broglie.

En introduisant un quadrèdre mobile le long d'une ligne de courant, on peut donner de la vitesse en chaque point une expression où le terme dû à la déformation est particularisé. Le reste de l'expression de la vitesse est classique.

- 1. D. Bohm et J. P. Vigier (¹) ont montré qu'on peut décrire une masse fluide relativiste à l'aide de quantités globales comme l'impulsion totale et de points particuliers (centre de masse, centre de densité de matière), le mouvement de l'un par rapport à l'autre donnant une idée du mouvement moyen total de tout le fluide. En imposant différents types de conditions (liant le centre de matière et le centre de masse, par exemple) on décrit de cette manière différents types de mouvements globaux. La Note présente se propose de définir au centre de masse une rotation instantanée qui permettra de la même façon de décrire un mouvement d'ensemble. En jouant sur le nombre de degrés de liberté de notre définition, on essaiera par la suite de fixer cette rotation instantanée de façon à étudier différentes classes de mouvements moyens.
- 2. Dans une Note précédente (2), l'étude d'un fluide relativiste donné par son tenseur énergie-impulsion symétrique  $T_{\mu\nu}$  nous avait montré qu'une des lignes de courant (axe central) était rectiligne, parcourue d'un

mouvement uniforme de vitesse  $u_{\nu}=G_{\nu}/M_{0}$ . C'était le lieu des centres de masse au sens de Bohm et Vigier (¹). Puis nous avions vu que la distance de tout point M de coordonnées  $\{Y_{\alpha}\}$  à l'axe central était donné par le vecteur  $R_{\nu}$ :

$$\begin{split} \mathbf{M}_{\mathrm{u}}^{\mathrm{T}}\mathbf{R}_{\mathrm{v}} &= \mathfrak{IR}_{\mathrm{u}\mathrm{v}}\mathbf{G}_{\mathrm{u}} + c - \epsilon), \qquad \mathbf{G}_{\mathrm{u}} = \int \mathbf{T}_{\mathrm{u}\mathrm{u}}dc, \\ \mathfrak{M}_{\mathrm{u}\mathrm{v}} &= \int \left[ \left( x_{\mathrm{u}} - \mathbf{Y}_{\mathrm{u}} \right) \mathbf{T}_{\mathrm{v}\mathrm{u}} + \left( x_{\mathrm{v}} - \mathbf{Y}_{\mathrm{v}} \right) \mathbf{T}_{\mathrm{u}\mathrm{u}} \right] dc. \end{split}$$

Nous nous attachons maintenant à étudier la vitesse unitaire de  $M(\rho_{\mu},\rho_{\mu}=-1)$  en repérant M dans un quadrèdre mobile se déplaçant le long de l'axe central et ne dépendant que du temps propre  $\tau$  de son sommet C. Il y a évidemment une infinité de telles familles de quadrèdres. En effet, si l'on appelle  $b_{\mu}^{(\xi)}$  la  $\mu^{\text{ième}}$  projection (sur les axes fixes) du  $\xi^{\text{ième}}$  vecteur de base de ce quadrèdre, il suffit de se donner a priori 16 fonctions arbitraires de  $\tau$ ,  $b_{\mu}^{\xi}$  ( $\tau$ ) satisfaisant aux 10 relations  $b_{\mu}^{(\xi)}$   $b_{\mu}^{(\eta)} = \hat{\delta}_{\xi\eta}$  (par la suite nous utilisons la métrique euclidienne de l'espace-temps de Minkowski).  $\dot{b}_{\mu}^{(\xi)}$  désignant la dérivée lagrangienne de  $b_{\mu}^{(\xi)}$ , c'est-à-dire la projection en axes fixes de  $\dot{b}^{(\xi)}$ , on notera par  $\omega_{\xi\eta}$  la projection sur  $\dot{b}^{(\eta)}$  de  $\dot{b}^{(\xi)}$ . Il est facile de voir que  $\omega_{\xi\eta}$  est antisymétrique et que l'on a

$$\phi_{0,\gamma} := \frac{1}{2} \left( \hat{J}_{,\mu}^{(\xi)} D_{,\gamma}^{(\xi)} - D_{,\mu}^{(\xi)} \hat{J}_{,\gamma}^{(\xi)} \right) - \hat{J}_{,\mu}^{(\xi)} D_{,\gamma}^{(\xi)}.$$

Les variables  $\omega_{\mu\nu}$ , qui généralisent les vitesses angulaires classiques, ont été utilisées par Takabayasi (3), Aymard (4), Vigier (5), etc.

3. Si nous voulons étudier par la méthode indiquée la vitesse unitaire en chaque point M d'une ligne de courant (l) où le temps propre sera désigné par  $\tau_0$ , il faut se donner une fonction arbitraire  $\tau_0 = f(\tau)$ , telle qu'à un quadrèdre de l'axe central corresponde un point M et un seul de (l). On supposera la fonction  $f(\tau)$  monotone dans tout l'intervalle d'existence de  $\tau$ , et prenant toutes les valeurs de  $\tau_0$ , de telle sorte qu'on parcourt toute la ligne (l) lorsque  $\tau$  varie tout le long de l'axe central.

Posant alors  $\widetilde{CM}=\widetilde{K}=K_\mu\,\widetilde{I}^\mu$ , où  $\widetilde{I}^\mu$  désigne les vecteurs de base du repère fixe, on a

$$\vec{M} = \vec{C} + \vec{CM}, \qquad \frac{d\vec{M}}{d\tau} = \frac{d\vec{C}}{d\tau} + \frac{d\vec{CM}}{d\tau},$$

$$\frac{d\vec{M}}{d\tau} = \frac{d\vec{M}}{d\tau_0} \frac{d\tau_0}{d\tau} = c_{ij} \hat{\mathbf{I}}_{ij} \frac{d\tau_0}{d\tau},$$

$$\frac{d\vec{C}}{d\tau} = u_{\mu} \hat{\mathbf{I}}_{\mu}, \qquad \frac{d\vec{CM}}{d\tau} = \frac{d}{d\tau} (\mathbf{K}_{\mu} \hat{\mathbf{I}}_{\mu}).$$

Nous noterons par le signe prime les projections en axes mobiles. On a ainsi

$$K_{\mu} = K'_{\xi} b^{(\xi)}_{\mu}, \qquad K'_{\xi} = b^{(\xi)}_{\mu} K_{\mu}.$$

En utilisant ces expressions dans le calcul de  $d\overrightarrow{\text{CM}}/d\tau$ , il vient

$$rac{d\widetilde{\mathrm{CM}}}{d au} = \left(\omega_{\mu
u}\mathrm{K}_{
u} + b_{\ \mu}^{(\xi)}rac{d\mathrm{K}_{\xi}'}{d au}
ight)\!\dot{\widetilde{\mathrm{I}}}_{\mu}.$$

On en tire alors l'expression de la vitesse  $\rho_{\mu}$ ,

$$\frac{d au_0}{d au} v_\mu = u_\mu + \omega_{\mu\nu} \mathbf{K}_{\nu} + b_{\mu}^{(\xi)} \frac{d\mathbf{K}_{\xi}'}{d au}.$$

Au second membre, les deux premiers termes sont classiques. Le dernier terme est dû à la déformation du corps relativiste en cours du mouvement. Remarquons que  $dK_{\xi}/d\tau$  n'est pas la projection sur les axes mobiles de  $dK_{\xi}/d\tau$ , mais la dérivée de la projection de K sur ces mêmes axes.

4. Il est intéressant de se demander dans quel cas de mouvement le terme  $b_{\mu}^{(\xi)}$   $(dK_{\xi}'/d\tau)$  disparaît.

En prenant la dérivée lagrangienne de  $K'_{\xi}$  sous la forme  $K'_{\xi} = b_{\alpha}^{(\xi)} K_{\alpha}$ , on trouve facilement

$$rac{d\mathrm{K}_{\mathsf{\xi}}'}{d au}b_{\mathsf{\mu}}^{(\mathsf{\xi})} = \omega_{\mathsf{\alpha}\mathsf{\mu}}\mathrm{K}_{\mathsf{\alpha}} + rac{d\mathrm{K}_{\mathsf{\mu}}}{d au}.$$

La condition d'annulation du dernier terme est donc  $dK_{\mu}/d\tau = \omega_{\mu\nu}\,K_{\nu}$ , qui signifie que du point C toutes les vitesses  $dK_{\mu}/d\tau$  apparaissent comme celle d'un solide tournant autour de C. D'ailleurs les lignes de courant sont cylindriques, ce qui se voit en choisissant  $d\tau_0/d\tau$  de façon que  $K_{\mu} = -R_{\mu}$ . On a dans ce cas.

$$\omega_{\mu\nu}R_{\nu} = \frac{dR_{\mu}}{d\tau} = \frac{d\tau_0}{d\tau} v_{\mu} - u_{\mu}.$$

La condition  $u_{\mu}$   $(dR_{\mu}/d\tau) = o$  conduit à  $d\tau/d\tau_0 = -u_{\alpha} \, \nu_{\alpha}$ . La condition  $u_{\mu} \, R_{\mu} = o$  conduit à  $\nu_{\mu} \, R_{\mu} = R_{\mu} \, (dR_{\mu}/d\tau) = o$ . L'expression de la vitesse ne comprend alors que des termes classiques. On vérifie d'ailleurs que, dans chaque hyperplan perpendiculaire à  $G_{\mu}$ , la distance d'univers de deux points du corps reste constante.

Dans cette Note nous avons étudié une rotation instantanée autour du centre de masse. Mais il est bien évident qu'on peut faire une étude analogue autour d'autres points particuliers de la masse fluide. Nous nous proposons, dans une publication ultérieure de l'étudier autour du centre de matière (1).

<sup>(1)</sup> D. Bohm et J. P. Vigier, Phys. Rev., 109, no 6, 1958.

(2) M. KLÉMAN, Comptes rendus, 247, 1958, p. 1718 et 1831.

(3) T. Takabayasi et J. V. Vigier, *Prog. Theor. Phys. Japan*, 18, 1957; Buran Cahit Unal et J. P. Vigier, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1785.

(4) AYMARD, Comptes rendus, 244, 1957, p. 3133.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Sur un système d'équations d'ondes non linéaires décrivant un modèle particule-champ de spin o et ħ. Note de M. GÉRARD PETIAU, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude d'un système d'équations aux dérivées partielles du premier ordre non linéaires décrivant simultanément un corpuscule et le champ créé par le corpuscule source, les dégénérescences linéaires de la théorie étant soit les équations d'ondes du corpuscule de spin o, soit celles du corpuscule de spin  $\hbar$ .

Nous avons développé une théorie générale non linéaire des particules à spin dans laquelle les fonctions d'ondes sont des spineurs qui, dans le cas particulier des solutions du type ondes planes, s'expriment par des fonctions elliptiques ou hyperelliptiques. Parmi les différents modèles admis par cette théorie un cas intéressant unifie les modèles linéaires de champ ou corpuscule de spin  $\hbar$  et de champ ou corpuscule de spin o. La Mécanique ondulatoire non linéaire nous permet ici d'obtenir une théorie où les concepts de corpuscule et de champ créé par le corpuscule-source sont étroitement unis en un être global.

Le modèle que nous allons étudier ici caractérise l'être corpuscule-champ par un invariant I, un vecteur  $J^{\mu}$  et un tenseur antisymétrique du second ordre  $F^{\mu\nu} = -F^{\nu\mu}$ . Ces trois grandeurs suivant notre théorie générale sont liées par le système d'équations aux dérivées partielles du premier ordre, non linéaire

$$\begin{array}{c} (\ \partial_{\mu} J_{\nu} - \partial_{\nu} J_{\mu} = \varkappa_{1} I F_{\mu\nu}, \\ (\ \partial_{\nu} F^{\mu\nu} = \varkappa_{2} I J^{\mu}, \qquad \partial_{u} I = \varkappa_{3} F_{u\nu} J^{\nu}. \end{array}$$

x<sub>4</sub>, x<sub>2</sub>, x<sub>3</sub> sont trois constantes réelles.

Pour  $z_2 \neq 0$ , (1) entraîne  $\theta_2 J^2 = 0$ .

Pour  $\alpha_3 = 0$ ,  $I = I_0 = Cte$ , le système (1) se ramène aux équations usuelles de la théorie du spin  $\hbar$  (méson vectoriel ou photon),

$$\partial_{\mu}J_{\nu} = \partial_{\nu}J_{\mu} \!=\! (\varkappa_{\scriptscriptstyle 1}I_{\scriptscriptstyle 0})F_{\mu\nu}, \qquad \partial_{\nu}F^{\mu\nu} \!=\! (\varkappa_{\scriptscriptstyle 2}I_{\scriptscriptstyle 0})J^{\mu}$$

sous la condition  $x_1 x_2 > 0$ .

Pour  $z_1=0,\ J^x=j^x=$  Cte,  $V_y=$   $F_{yz}$   $j^z$  et 1 décrivent un corpuscule de spin o par les équations

$$\partial_{\mu} \mathbf{I} = \mathbf{x}_3 \mathbf{V}_{\mu}, \qquad \partial_{\mu} \mathbf{V}^{\mu} = \mathbf{x}_2 (j_{\mu} j^{\mu}) \mathbf{I}$$

sous la condition  $z_2 z_3 (j_{\mu} j^{\mu}) < o$ .

Pour  $x_2 = 0$ ,  $F^{\mu\nu} = f^{\mu\nu} = Cte$ ,  $S^{\mu} = f^{\mu\nu} J_{\nu}$  et I décrivent un corpuscule C. R., 1959, 1er Semestre. (T. 248, N° 8.)

1130

de spin o par

$$\partial_{\mu}\mathbf{I} = \mathbf{z}_{\scriptscriptstyle 3}\mathbf{S}_{\scriptscriptstyle \mu}, \qquad \partial_{\mu}\mathbf{S}^{\scriptscriptstyle \mu} = \mathbf{z}_{\scriptscriptstyle 1}(f^{(\mu\nu)}f_{(\mu\nu)})\mathbf{I}$$

sous la condition  $x_1 x_3 f^{(\mu\nu)} f_{(\mu\nu)} < 0$ .

Dans le système (1), on peut, en conservant la nature tensorielle de  $F^{\mu\nu}$ , remplacer  $J^{\mu}$  et I par un pseudovecteur  $J^{\star}_{\mu}$  et un pseudoinvariant I\*. Dans les dégénérescences ci-dessus, la particule de spin o est alors du type dit pseudoscalaire.

Dans le cas général le système (1) admettra des solutions du type ondes planes. Nous obtiendrons celles-ci en introduisant la variable

$$u = K_{\mu} x^{\mu} = Kct = (\overrightarrow{K}.\overrightarrow{x})$$
 avec  $K_{\mu} K^{\mu} = K^2 - \overrightarrow{K}^2 = K_0^2$ 

dépendant d'un vecteur  $K_\mu$  arbitraire. Nous représenterons alors la fonction d'ondes par les fonctions

$$J^{\mu} = J^{\mu}(u) = j^{\mu} \varphi_1(u), \qquad F^{\mu\nu} = F^{\mu\nu}(u) = f^{\mu\nu} \varphi_2(u), \qquad I = I(u) = I_0 \varphi_2(u).$$

 $j^{\mu}$ ,  $f^{\mu\nu}$ ,  $I_0$  sont des constantes. La substitution de ces expressions dans le système (1) donne pour déterminer  $\varphi_4$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$  un système différentiel qu'on peut écrire

$$\varphi_1' = \varepsilon_1 \varphi_2 \varphi_3, \qquad \varphi_2' + \varepsilon_2 \varphi_1 \varphi_3, \qquad \varphi_3' = \varepsilon \varepsilon_3 \varphi_1 \varphi_2$$

avec

$$\varepsilon_i = +1, \quad \varepsilon_j = \varepsilon_k = -1 \quad (i, j, k = 1, 2,3).$$

Les solutions de ce système s'expriment au moyen des fonctions elliptiques de Jacobi par

$$\varphi_i = \lambda_1 \operatorname{sn}\left(\lambda_2 u + \xi_0, \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right), \quad \varphi_j = \lambda_1 \operatorname{cn}\left(\lambda_2 u + \xi_0, \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right), \quad \varphi_k = \lambda_2 \operatorname{dn}\left(\lambda_2 u + \xi_0, \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)$$

avec les conditions o  $< \lambda_1 < \lambda_2$ ,

$$\varphi_1^2 - \lambda_1^2 - \varphi_2^2 = \lambda_2^2 - \varphi_k^2$$
 et si  $\xi_0 = 0$ ,  $|\varphi_j^0| < \varphi_k^0$ .

Les constantes  $j^{\mu}$ ,  $f^{\mu\nu}$ ,  $I_0$  sont alors déterminées par les relations

$$K_{\mu}j_{\nu} = K_{\nu}j_{\mu} = \varepsilon_1 \varkappa_1 I_0 f_{\mu\nu}; \qquad K_{\nu}f^{\mu\nu} = \varepsilon_2 \varkappa_2 I_0 j^{\mu}; \qquad K_{\mu}I_0 = \varepsilon_3 \varkappa_3 f_{\mu\nu}j^{\nu}.$$

On en déduit

$$\mathbf{K}_0^2 \! = \! - \, \boldsymbol{\epsilon}_2 \, \boldsymbol{\epsilon}_3 \, \boldsymbol{\varkappa}_2 \, \boldsymbol{\varkappa}_3 \boldsymbol{j}_\mu \boldsymbol{j}^\mu \! = \! - \! \boldsymbol{\epsilon}_1 \, \boldsymbol{\epsilon}_2 \, \boldsymbol{\varkappa}_1 \, \boldsymbol{\varkappa}_2 \, \boldsymbol{I}_0^2 \, ; \qquad \boldsymbol{\epsilon}_1 \, \boldsymbol{\varkappa}_1 \, \boldsymbol{I}_0^2 \! = \! \boldsymbol{\epsilon}_3 \, \boldsymbol{\varkappa}_3 \, \boldsymbol{j}_\mu \boldsymbol{j}^\mu.$$

Si  $j^{\mu}$  est du genre temps,  $j^{\mu}j_{\mu}>$  o, on obtient les conditions

$$\varepsilon_1 \varepsilon_2 x_1 x_2 < 0$$
,  $\varepsilon_1 \varepsilon_3 x_1 x_3 > 0$ ,  $\varepsilon_2 \varepsilon_3 x_2 x_3 < 0$ .

Celles-ci étant satisfaites, si l'on se donne un vecteur constant  $j^{\mu}$  tel que

$$j_{\mu}j^{\mu} = rac{\mathbf{K}_{0}^{2}}{\parallel\mathbf{x}_{x}\mathbf{x}_{z}\parallel}$$
 et  $\mathbf{K}_{\mu}j^{\mu} = \mathbf{o}$ 

alors

$$I_0 = \frac{K_0}{\left(-x_1 x_2 - i\right)^2}, \qquad f_{\mu \nu} = \frac{\varepsilon_1 (\|\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2\|)^{\frac{1}{2}}}{\mathbf{x}_1 K_0} (K_{\mu} j_{\mu} - K_{\nu} j_{\mu}).$$

Suivant les cas nous en déduirons trois types de solutions ondes planes de (1).

a.  $\epsilon_1$   $\epsilon_2 = -1$ ,  $\epsilon_3 = -1$  avec les conditions  $\lambda_1$   $\lambda_2 > 0$ ,  $\lambda_1$   $\lambda_3 < 0$ ,  $\lambda_2$   $\lambda_3 < 0$ . Les fonctions principales sont  $J^{\mu}$  et  $F^{\mu\nu}$ .

$$\begin{split} J_{\mu} &= \lambda_1 j_{\mu} \operatorname{sn}(u, \lambda_1), \quad I = \frac{K_0}{(\mid \varkappa_1 \varkappa_2 \mid)^{\frac{1}{2}}} \operatorname{dn}(u, \lambda_1), \\ F_{\mu\nu} &= \frac{\epsilon_1 \lambda_1 (\cdot_1 \varkappa_1 \varkappa_2 \mid)^{\frac{1}{2}}}{\varkappa_1 K_0} (K_{\mu} j_{\nu} - K_{\nu} j_{\mu}) \operatorname{cn}(u, \lambda_1) \quad (o < \lambda_1 < 1). \end{split}$$

Si au lieu de  $j^{\mu}$  on introduit le vecteur constant  $j'^{\mu}$  tel que  $j'_{\mu}$   $j'^{\mu} = \lambda^2 K_a^2$ ,  $K_{\mu}$   $j'^{\mu} = 0$  et  $\lambda$  tel que  $\lambda_4 = \lambda \left( |\chi_3| \right)^{\frac{1}{2}} < 1$ , cette solution s'écrit

$$\begin{split} \mathrm{J}^{\mu} &= \frac{\mathrm{I}}{\left(\mid \mathsf{x}_{2}\mid\right)^{\frac{1}{2}}} j'^{\mu} \operatorname{sn}\left(\mathit{u},\,\lambda\sqrt{\mid \mathsf{x}_{3}\mid}\right), \quad \mathrm{I} = \frac{\mathrm{K}_{0}}{\left(\mid \mathsf{x}_{1}\mid \mathsf{x}_{2}\mid\right)^{\frac{1}{2}}} \operatorname{dn}\left(\mathit{u},\,\lambda\sqrt{\mid \mathsf{x}_{3}\mid}\right), \\ \mathrm{F}_{\mu\nu} &= \frac{\varepsilon_{1}\varepsilon_{\mathsf{x}_{1}}}{\mathrm{K}_{0}\left(-|\mathsf{x}_{1}|\right)^{\frac{1}{2}}} \left(\mathrm{K}_{\mu}j'_{\nu} - \mathrm{K}_{\nu}j'_{\mu}\right) \operatorname{cn}\left(\mathit{u},\,\lambda\sqrt{\mid \mathsf{x}_{3}\mid}\right). \end{split}$$

On a alors

$$z_{2}z_{0}^{+}J_{\mu}J^{\mu}={}^{+}z_{1}z_{2}^{-}|I^{2}\!\equiv\!K_{0}^{2};\qquad |z_{2}|J_{\mu}J^{\mu}+|z_{1}|F_{\mu\nu}|F^{\mu\nu}\equiv\lambda^{2}K_{0}^{2}.$$

Ces relations considérées comme des normes déterminent  $K_{\scriptscriptstyle 0}^{\scriptscriptstyle 2}$  et  $\lambda^{\scriptscriptstyle 2}.$ 

Pour  $x_3 = 0$ , cette solution se réduit à l'onde plane solution des équations du corpuscule de spin  $\hbar$ .

b.  $\varepsilon_1 \varepsilon_3 = -1$ ,  $\varepsilon_2 = -1$ ; les fonctions principales sont I et  $J^{\mu}$ .  $j'^{\mu}$  étant un vecteur constant tel que  $j'_{\mu} j'^{\mu} = \lambda^2 K_0^2$ ,  $K_{\mu} j'^{\mu} = 0$  et  $\lambda$  défini par  $\lambda_1 = \lambda \sqrt{|\chi_2|}$  tel que  $0 < \lambda \sqrt{|\chi_2|} < 1$  on a

$$\begin{split} J^{\mu} &= \frac{J'^{\mu}}{\left( + \varkappa_{3} + \right)^{\frac{1}{2}}} cn(u, \lambda \sqrt{\mid \varkappa_{2} \mid}), \quad I = \frac{\lambda K_{0}}{\left( \mid \varkappa_{1} \mid \right)^{\frac{1}{2}}} sn(u, \lambda \sqrt{\mid \varkappa_{2} \mid}), \\ F_{\mu\nu} &= \frac{\varepsilon_{1} \varepsilon_{\varkappa_{1}}}{\lambda K_{0}(\mid \varkappa_{1} \varkappa_{3} \mid)^{\frac{1}{2}}} (K_{\mu} J'_{\nu} - K_{\nu} J'_{\mu}) \, dn(u, \lambda \sqrt{\mid \varkappa_{2} \mid}). \\ \mid \varkappa_{1} \mid I^{2} = \mid \varkappa_{3} \mid J_{\mu} J^{\mu} = \lambda^{2} K_{0}^{2}; \quad \mid \varkappa_{1} \varkappa_{2} \mid I^{2} + \mid \varkappa_{1} \varkappa_{3} \mid F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} = K_{0}^{2}. \end{split}$$

Pour  $\varkappa_2=o$  on retrouve pour I et  $S^\mu=F^{\mu\nu}\,J_\nu$  les ondes planes de la théorie du corpuscule de spin o.

c.  $\varepsilon_1 = -1$ ,  $\varepsilon_2 \varepsilon_3 = -1$ ; les fonctions principales sont I et  $F^{\mu\nu}$ .  $J_{\mu}$  étant un vecteur constant tel que

$$\label{eq:jmu} \emph{j}'_{\mu}\emph{j}'^{\mu} = \frac{K_{\overline{u}}^2}{\mid \varkappa_2 \varkappa_3 \mid}, \qquad K_{\mu}\emph{j}'^{\mu} = o \qquad et \qquad \lambda_1 = \lambda \sqrt{\mid \varkappa_1 \mid} \qquad (\, o < \lambda \sqrt{\mid \varkappa_1 \mid} < \iota\,),$$

1132

on a

$$\begin{split} &I = \frac{\lambda K_0}{\left(\mid \varkappa_2\mid\right)^{\frac{1}{2}}} sn\big(u,\,\lambda\,\sqrt{\mid \varkappa_1\mid}\,\big), \qquad J^{\mu} = \jmath'^{\mu}\,dn\big(u,\,\lambda\,\sqrt{\mid \varkappa_1\mid}\,\big), \\ &F_{\mu\nu} = \frac{\lambda \varepsilon_1 \varepsilon_{\varkappa_1}}{K_0} \sqrt{\mid \varkappa_2\mid} (K_{\mu}\jmath'_{\nu} - K_{\nu}\jmath'_{\mu})\,cn\big(u,\,\lambda\,\sqrt{\mid \varkappa_1\mid}\,\big). \\ &+ \varkappa_1 \varkappa_2 \mid I^2 + {}_{\perp} \varkappa_2 \varkappa_3 \mid J_{\mu}J^{\mu} = K_0^2\,; \qquad \varkappa_2 \mid I^2 + {}_{\parallel} \varkappa_3 \mid F_{\mu\nu} \mid F^{\mu\nu} = \lambda^2 K_0^2. \end{split}$$

Pour  $\alpha_4=0$  on retrouve, pour I et  $V^\mu=F^{\mu\nu}\,J_\nu$  les ondes planes de la théorie du corpuscule de spin o.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Sur la diffusion d'une particule chargée dans l'hydrogène. Note (\*) de MM. MARCEL DEMEUR et PAUL JANSSENS, transmise par M. F. Van den Dungen.

Les sections efficaces différentielle et totale et la perte d'énergie par excitation électronique et ionisation sont calculées à l'approximation de Born pour différents potentiels centraux représentant en moyenne l'atome et la molécule d'hydrogène.

Considérons un électron (charge — e) lié à une charge fixe  $\mathbf{Z}\,e$  et repéré par le vecteur  $\bar{s}$  relativement à cette dernière. Une charge extérieure  $q\,e$  repérée par  $\bar{r}$  possède alors une énergie potentielle

$$V(r) = \frac{Zq e^2}{r} - \frac{q e^2}{|\bar{r} - \bar{s}|}$$

dont nous prenons la moyenne pour l'état 1s de l'électron, ce qui fournit un potentiel moyen à symétrie sphérique:

$$\overline{V} = \frac{(Z - 1) q e^2}{r} + q e^2 e^{-\frac{2Z}{a_0} r} \left(\frac{Z}{a_0} + \frac{1}{r}\right).$$

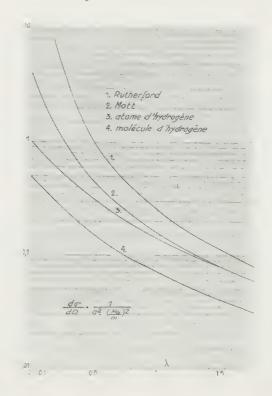
Dans le cas de l'hydrogène atomique,  $\overline{V}$  se compose d'un potentiel de Mott  $(e^{-\alpha r}/r)$  et d'un potentiel exponentiel. Pour traiter l'hydrogène moléculaire par une voie analogue, nous prendrons la moyenne de V au moyen d'une fonction d'onde 1s définie dans le champ d'une charge Z'e. Cette dernière est la charge effective apparaissant dans une fonction d'onde moléculaire construite au moyen d'orbitales atomiques. Nous obtenons alors

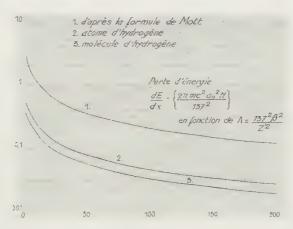
$$\mathbf{V}(r) = q \, e^{2} \, e^{-\frac{2\mathbf{Z}'}{a_0} \, r} \left( \frac{\mathbf{Z}'}{u_0} + \frac{\mathbf{I}}{r} \right),$$

où Z' vaut 1,19. La construction de  $\overline{V}$  dans des cas tels que  $H_2^+$ ,  $He^+$ , He est immédiate.

Un aspect intéressant de ces potentiels réside dans le fait que les sections efficaces différentielle et totale de diffusion simple ainsi que la formule de perte

d'énergie peuvent être aisément établies à l'approximation de Born. D'autre part, la section efficace différentielle ainsi construite convient pour l'étude ultérieure de la diffusion multiple.





Nous utiliserons les coordonnées cylindriques pour écrire la fonction d'onde diffusée (1):

$$\psi = \frac{-2k_0}{\hbar \nu} \int_0^\infty \rho^2 d\rho \, J_0 \left( 2k_0 \, \rho \sin \frac{\chi}{2} \right) \int_1^\infty u (u^2 - 1)^{-\frac{1}{2}} \overline{V}(\rho u) \, du$$

où  $k_0 = M_0 v/h$ ,  $M_0$  étant la masse réduite du projectile par rapport au centre diffuseur et où  $\chi$  est l'angle de diffusion. Un potentiel contenant ceux qui nous intéressent ici est donné par

$$\nabla(r) = ae^{-ar} + be^{-\beta r}/r$$

et nous obtenons dans ce cas :

$$\psi = \frac{-2 \operatorname{M}_0}{\hbar^2} \left[ \frac{2 \operatorname{\alpha} \alpha}{(\alpha^2 + l^2)^2} + \frac{b}{\beta^2 + l^2} \right]$$

où nous avons posé  $l=2k_0\sin\chi/2$ . La section efficace différentielle  $d\sigma/d\Omega$  est fournie par  $|\psi|^2$  et la section efficace totale par  $\sigma=2\pi\int_0^\pi |\psi|^2\sin\chi\,d\chi$ .

Nous calculons la perte d'énergie par la méthode des orbites de Rutherford : nous associons à chaque angle de diffusion x l'énergie cédée

$$T = \frac{4m}{M} E_0 \sin^2 \chi / 2$$

où m et M représentent respectivement la masse de l'électron et celle de la particule incidente. La perte d'énergie par unité de longueur s'écrit alors

$$-\frac{d\mathbf{E}}{dx} = \frac{8\pi m \,\mathbf{E}_0 \mathbf{N}}{\mathbf{M}} \int_0^{\pi} |\chi|^2 \sin^2(\chi/2) \sin \chi \, d\chi,$$

où la masse réduite  $M_0$  est maintenant celle du projectile par rapport à l'électron, c'est-à-dire pratiquement m.

Les grandeurs  $d\sigma/d\Omega$ ,  $\sigma$  et -(dE/dx) ont été calculées pour trois cas d'intérêt pratique; les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

où N est le nombre d'électrons par centimètre cube, où

$$\lambda = \left(\frac{a_0 l}{2 Z'}\right)^2 = \left(\frac{137 \beta M_0 \sin \frac{\chi}{2}}{m Z'}\right)^2 \quad \text{et} \quad \Lambda = \lambda(\chi = \pi)$$

Les cas de l'hydrogène atomique et moléculaire s'obtiennent en posant respectivement Z' = 1 et Z' = 1, 19. Dans le cas du potentiel de Mott Z' = 1.

La section efficace et la perte d'énergie sont représentées dans les graphiques suivants :

(\*) Séance du 16 février 1959.

(1) G. Molière, Zeits. f. Naturf., 2a, 1947, p. 133.

THERMOCINÉTIQUE. — Remarques sur les mesures de conductivité thermique. Note (\*) de M. Jean Tavernier, présentée par M. Louis de Broglie.

I. Introduction. — Les diverses méthodes de mesure de la conductivité thermique des solides se ramènent à l'étude des deux problèmes suivants :

- propagation de la chaleur en régime stationnaire;

— propagation de la chaleur en régime variable.

Nous allons montrer l'influence des pertes latérales de chaleur sur la forme des surfaces équitempératures pour ces deux problèmes, et en déduire des résultats intéressants pour la mesure de conductivités thermiques.

Nous traiterons de façon rigoureuse le problème de la propagation dans un milieu à deux dimensions.

On pourrait montrer que dans le cas où l'échantillon est un cylindre de révolution, les résultats obtenus pour le problème à deux dimensions sont encore valables dans l'approximation des faibles pertes.

Nous devrons donc résoudre l'équation de la chaleur qui, en faisant l'hypothèse d'une conductivité thermique variant peu avec la température s'écrit :

$$\mathbf{K} \Delta \mathbf{T} = c \, \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial t}$$

οù

K, est la conductivité thermique;

c, la capacité calorifique par unité de volume;

T, la température (nous prendrons pour zéro la température ambiante).

De plus, nous devons imposer la condition aux limites suivante :

$$-\left(\frac{d\mathbf{T}}{dn}\right)_{\text{surf. lat.}} = h\mathbf{T}, \qquad \frac{d\mathbf{T}}{dn} = \text{dérivée normale de T},$$

où h est une constante.

Cette condition caractérise aussi bien les pertes par le gaz ambiant que les pertes par rayonnement.

2. Propagation en régime stationnaire. — Considérons un barreau soumis à une propagation de chaleur suivant Ox et présentant des pertes latérales sur ses faces  $y = \pm y_0$ .

L'équation de la chaleur est, dans ce cas,

(1) 
$$\frac{\partial^2 \mathbf{T}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{T}}{\partial y^2} = \mathbf{0}.$$

Nous allons chercher s'il existe des équitempératures se déduisant l'une de l'autre par translation, c'est-à-dire que nous devons chercher des solutions de la forme

$$T(x, y) = T[x - g(y)] = T(z).$$

x-g(y) = Cte étant l'équation des équitempératures.

L'équation (1) est alors séparable sous la forme

$$\frac{g''(y)}{\mathbf{I}+g'^2(y)} = \frac{\mathbf{T}''(z)}{\mathbf{T}'(z)} = -\mathbf{z} \qquad (\mathbf{z} = \mathsf{Cte}).$$

Tenant compte de la symétrie et de la régularité des phénomènes physiques, nous aurons g'(o) = o; ce qui nous conduit à des solutions de la forme

$$\mathbf{T}(x,y) = \mathbf{A} \, \mathbf{\alpha}^{-1} \exp \left(-\, \mathbf{\alpha} \, x\right) \cos \mathbf{\alpha} \, y + \mathbf{B} \qquad (\mathbf{A}, \, \mathbf{B} = \mathbf{Ctes}).$$

Le paramètre α sera déterminé par la condition aux limites conduisant à

$$\operatorname{tg} \alpha y_0 = h \alpha^{-1}$$
.

Ces résultats supposent le spécimen infini suivant l'axe des x. Pour un échantillon de longueur finie, les résultats seront encore valables sauf au voisinage des extrémités.

Nous voyons donc que dans un échantillon soumis à un régime stationnaire de température, et en présence de pertes latérales, il existe des équitempératures se déduisant les unes des autres par translation.

Ce résultat montre qu'on obtiendra des mesures correctes des différences de températures en effectuant les mesures sur la surface latérale.

De plus, on peut remarquer que, du fait des pertes latérales, le gradient de température n'est plus constant.

3. Propagation en régime variable. — Nous considérons un régime sinusoïdal.

Avec les mêmes notations que précédemment, l'équation de la chaleur devient :

$$\frac{\partial^2 \mathbf{T}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{T}}{\partial y^2} = a \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial t}, \quad \text{où} \quad a = \frac{c}{\mathbf{K}}.$$

Nous allons chercher s'il existe des équitempératures de forme bien déterminée pouvant se propager dans le spécimen étudié, c'est-à-dire que nous allons essayer de déterminer la fonction  $g(\gamma)$ , telle que

$$T(x, y, t) = \exp i \{ k[x - g(y)] - \omega t \}$$

soit solution.

Tenant compte comme précédemment de la condition g'(o) = o, on obtient :

$$g(y) = \frac{i}{k} \operatorname{Log} \left[ \operatorname{ch} (k^2 - ia\omega)^{\frac{1}{2}} y \right] + \operatorname{B} \qquad (\mathbf{B} = \mathbf{Cte}).$$

La condition sur les pertes latérales conduit à

$$(k^2 - ia\omega)^{\frac{1}{2}} \operatorname{th} \left[ (k^2 - ia\omega)^{\frac{1}{2}} \gamma_0 \right] = -h.$$

Si l'on remarque que les seules solutions de l'équation

$$\operatorname{Im}[z \operatorname{th} z] = \operatorname{o} \operatorname{sont} z^2 \operatorname{r\'eel},$$

nous devrons avoir

$$k^2 - ia\omega = \text{réel}$$
.

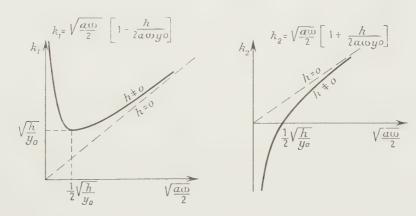
Si  $k = k_1 + ik_2$ , cette équation conduit à

$$2 k_1 k_2 - a 0 = 0.$$
  
 $k_1^2 - k_2^2 = \text{réel}.$ 

Donc la mesure de la constante de phase  $k_1$  et de la constante d'affaiblissement  $k_2$  permettent de déterminer  $a = c/k = 2 k_1 k_2/\omega$ .

Remarquons que lorsque les pertes latérales sont nulles k et  $k_2$  donnent simultanément le facteur a, tandis que pour des pertes non nulles, il est nécessaire de connaître  $k_1$  et  $k_2$  pour déterminer a.

Dans l'approximation des faibles pertes  $(h/a\omega y_0 < 1)$ , les variations de  $k_1$  et  $k_2$  en fonction de la pulsation sont les suivantes :



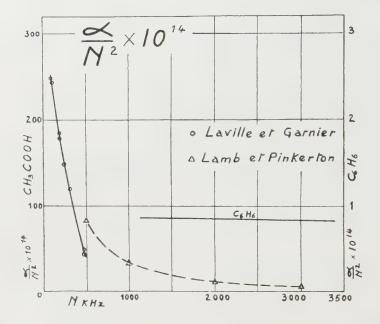
Ces courbes montrent que pour des pertes latérales suffisamment importantes et des pulsations suffisamment petites, les résultats calculés à partir de  $k_1$  ou  $k_2$  peuvent être très différents et erronés.

<sup>(\*)</sup> Séance du 16 février 1959.

ACOUSTIQUE. — Amortissement de propagation des ultrasons dans le benzène et l'acide acétique. Note de MM. Gaston Laville et Jean-Louis Garnier, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons utilisé l'appareil décrit dans une Note antérieure (4) pour mesurer l'amortissement de propagation des ultrasons dans le benzène et dans l'acide acétique.

Dans le benzène l'amortissement est environ dix fois plus grand que celui des solutions sucrées que nous avions essayées pour étudier le fonctionnement de l'appareil (1). Avec cet amortissement le fonctionnement est



tout à fait correct, commode et précis. La valeur mesurée de  $\alpha/N^2$ . 10<sup>17</sup> entre les fréquences 1133 et 3390 kHz varie linéairement entre les valeurs 860 et 810. On retrouve les valeurs acceptées comme les plus sûres et l'appareil est ainsi éprouvé pour des amortissements déjà considérables.

Dans l'acide acétique pur (d=1,049) étudié pour des fréquences variant de 85,8 à 473 kHz l'amortissement est considérable. Il augmente avec la fréquence et la sensibilité de l'appareil devient nulle au-dessus de 500 kHz. Pour la fréquence de 473 kHz que nous n'avons pu dépasser, la pression de radiation n'était plus mesurable pour les distances au quartz supérieures à 25 cm. La théorie du rayonnement dans un milieu fortement absorbant n'est pas faite et nous avons dû déterminer expérimentalement la région où l'amortissement devient constant.

Pour cela nous avons mesuré l'amortissement à des distances au quartz variant de quelques centimètres à partir de la plus grande distance où la mesure était encore possible. En traçant la courbe des logarithmes des pressions de radiation mesurées en fonction de la distance au quartz on trouve une courbe qui est nettement droite à partir de la plus grande distance utilisée et qui commence seulement à s'incurver quand on se rapproche trop du quartz, soit ici 14 cm. La pente de la droite donne l'amortissement cherché.

Nous avons comparé nos résultats à ceux de Lamb et Pinkerton (²) qui ont les premiers étudié l'acide acétique par une méthode de microimpulsion (figure).

Nos mesures ont trait aux fréquences basses de 85,8 à 473 kHz. Les mesures de Lamb et Pinkerton vont de 500 kHz vers les hautes fréquences.

Il semble toutefois que les valeurs de  $\alpha/N^2$  que nous avons trouvées soient nettement inférieures à celles de Lamb et Pinkerton. Il nous paraît difficile d'augmenter encore la sensibilité de notre appareil et de pouvoir faire chevaucher notre courbe avec celle des auteurs précédents. Nous nous proposons d'étudier des méthodes plus sensibles qui, comparées aux valeurs trouvées par la pression de radiation, permettront d'explorer les fréquences élevées utilisées par Lamb et Pinkerton.

- (1) G. LAVILLE, Comptes rendus, 245, 1957, p. 1523.
- (2) J. Lamb et J. M. M. Pinkerton, Proc. Roy. Soc., A, 199, 1949.

OPTIQUE. — Influence du mode de préparation sur les facteurs optiques de la mes minces d'argent étudiées sous vide en fonction de la longueur d'onde. Note (\*) de M. Jean-Pierre David, présentée par M. Gustave Ribaud.

La présente Note a pour but de fournir des résultats systématiques concernant les facteurs de réflexion et de transmission de lames d'argent préparées et étudiées sous un vide de 5.10-6 mm Hg en fonction de la longueur d'onde et pour différents modes de projection.

Les propriétés optiques et électriques des lames minces d'argent dépendent de très nombreux paramètres [mode et taux de projection, épaisseur équivalente (e), temps d'évolution, pression et température, nature du support, etc.]. Dans le cadre des recherches systématiques que nous poursuivons depuis plusieurs années sur les propriétés des couches minces (¹), (²), (³), (⁴), (⁵) et au sujet desquelles nous avons attiré l'attention sur la nécessité de préparer et d'étudier les lames sous vide poussé même quand il s'agit de métaux peu oxydables comme l'argent, nous résumons ici un certain nombre de résultats expérimentaux. Ils se rapportent aux

variations des facteurs de réflexion ( $\mathcal{R}$  côté vide,  $\mathcal{R}'$  côté support), et du facteur de transmission,  $\mathcal{E}$  de lames minces d'argent en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  à la température ordinaire et pour différentes conditions de préparation.

1. Dispositif expérimental. — La couche est préparée et étudiée sous une pression de 5.10-6 mm Hg. Le support est une lame prismatique de quartz à laquelle on peut faire subir sous vide une rotation de 180° autour d'un axe passant par son milieu. Une cellule photoélectrique, placée sous vide, reçoit la lumière réfléchie par la couche d'argent côté vide ou côté support. Une entrée tournante permet de faire pivoter cette cellule de telle sorte qu'elle reçoive soit le flux incident, soit le flux réfléchi par la couche d'argent de façon à déterminer  $\mathcal{R}$  et  $\mathcal{R}'$ . Une deuxième cellule placée également sous vide, permet de mesurer le flux transmis. Une source de lumière blanche stabilisée et un monochromateur fournissent des radiations de longueurs d'onde comprises entre 4000 et 7000 Å. Un dispositif de contrôle optique permet, en agissant sur la tension d'alimentation de la source, de maintenir le flux incident constant pour une longueur d'onde donnée.

Ce dispositif a permis de déterminer sous vide et pour des longueurs d'onde allant de 4 000 à 7 000 Å les facteurs de réflexion  $\mathcal R$  et  $\mathcal R'$  et le facteur de transmission  $\mathcal E$  de diverses couches d'argent. Nous passons ici sous silence la partie du montage qui permet également de mesurer sous vide les changements de phase (6).

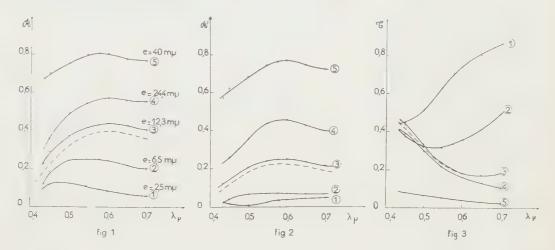
2. Conditions de préparation et d'étude des lames. — Le support en quartz soigneusement nettoyé subit ensuite un dégazage ionique sous vide primaire. Le métal à vaporiser est un échantillon d'argent spectroscopiquement pur. Parmi toutes les techniques de vaporisation utilisées nous en décrivons deux :

a. Vaporisation unique : chaque couche est préparée en une seule fois avec un taux de projection donné, puis étudiée séparément;

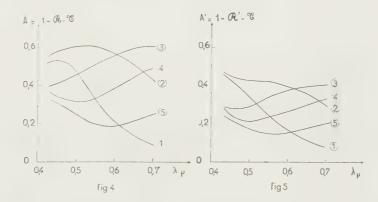
b. Vaporisations successives: En utilisant le même taux de projection que dans le cas précédent, on prépare, par exemple, une couche dont l'épaisseur équivalente est de 40 mµ en fin de projection, en vaporisant quatre couches successives de 10 mµ. L'épaisseur équivalente finale est déterminée par la pesée, avant et après l'expérience, d'un couvre-objet de microscope placé aussi près que possible du support prismatique. Un disque auxiliaire tournant porte des lamelles témoins et permet de contrôler par voie optique à la fois les épaisseurs des couches successives et le taux d'évaporation. Il suffit de suivre pendant la préparation de la lame, jusqu'à une valeur donnée, le facteur de transmission d'une lamelle témoin recevant également le jet atomique.

3. Résultats. — Les figures 1, 2, 3 donnent pour cinq lames d'argent

d'épaisseurs différentes préparées par vaporisation unique, les variations de  $\mathcal{R}$ ,  $\mathcal{R}'$ ,  $\mathcal{E}$  en fonction de  $\lambda$ . Le taux d'évaporation est pour chacune de ces lames de 20 m $\mu$ /mn. Le temps d'évolution de chaque lame avant les mesures est de 30 mn.



Les courbes en pointillés tracées sur ces figures correspondent aux variations de  $\mathcal{R}$ ,  $\mathcal{R}'$ ,  $\mathcal{E}$  en fonction de  $\lambda$  pour la lame n° 3 étudiée dans l'air 30 mn après l'entrée de l'air.

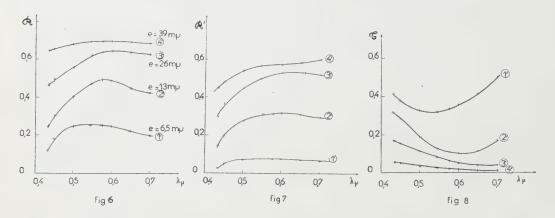


Les figures 4 et 5 donnent, en fonction de  $\lambda$ , pour les lames des figures 1, 2, 3 les variations des facteurs d'absorption

$$A = I - R - \mathcal{E}$$
 et  $A' = I - R' - \mathcal{E}$ .

Les figures 6, 7, 8 donnent pour une lame d'épaisseur équivalente finale 39 m $\mu$  obtenue par quatre évaporations successives, les courbes  $\mathcal{R}$ ,  $\mathcal{R}'$ ,  $\mathcal{E}$  en fonction de  $\lambda$ . Le taux d'évaporation et le temps d'évolution sont pour chaque couche les mêmes que précédemment. L'examen de ces courbes, ainsi que les résultats obtenus pour une vingtaine de lames prépa-

rées par vaporisations successives attirent une fois de plus l'attention sur le fait que les propriétés optiques des couches minces dépendent fortement des conditions de préparation et d'étude. On observe, en particulier, que dans le cas de couches obtenues par évaporations successives, les coefficients de réflexion  $\mathcal R$  et  $\mathcal R'$  sont plus faibles que ceux d'une couche de même épaisseur équivalente obtenue par évaporation unique.



Nous publierons dans une Note ultérieure les résultats relatifs aux variations des facteurs de réflexion, de transmission et des changements de phase par réflexion de transmission et des changements de phase par réflexion en fonction de l'épaisseur des lames.

- (\*) Séance du 16 février 1959.
- (1) M. Perrot, Comptes rendus, 224, 1947, p. 1629.
- (2) M. PERROT et J.-P. DAVID, J. Phys. Rad., 17, 1956, p. 194.
- (3) M. Perrot, J.-P. David, J. Koch et M.-T. Saugier, Publications Scientifiques de l'Université d'Alger, II, nº 1, 1956.
  - (1) M. Perrot et J. Tortosa, Comptes rendus, 244, 1957, p. 1347.
  - (5) P. Dumontet, M. Perrot et J. Tortosa, Comptes rendus, 244, 1957, p. 2488.
  - (6) La description détaillée de l'ensemble du dispositif sera faite ailleurs.

SPECTROSCOPIE. — Spectres d'émission de l'argon et du néon entre 2 et 2,5 µ. Note de M. Georges Hepner, présentée par M. Louis de Broglie.

Les spectres de l'argon et du néon sont étudiés entre  $_2$  et  $_2$ ,5  $\mu$  dans un tube de Geissler. Les raies signalées ont pu être classées d'après les niveaux connus.

Introduction. — Les spectres de l'argon et du néon émis dans un tube de Geissler dans l'infrarouge proche, ont été étudiés par Humphreys et Kostkowski (1). Le spectre de l'argon émis dans un tube à décharge a été étudié par Sittner et Peck (2).

Ces mesures n'allant que jusqu'à 2  $\mu$ , il m'a semblé intéressant de les étendre vers les plus grandes longueurs d'onde.

Dispositif expérimental. — Les spectres sont produits dans un tube de Geissler à capillaire plat, dont l'image est focalisée sur la fente du spectromètre à réseau échelette (3).

Les longueurs d'onde des raies ont été calculées par interpolation entre des raies observées dans les ordres supérieurs du réseau, en prenant soit des raies du gaz rare étudié, soit celles d'une source auxiliaire. La précision n'est pas la même pour toutes les raies; pour les raies les plus intenses j'ai travaillé avec une fente correspondant à 0,4 cm<sup>-1</sup> et pour les raies les plus faibles à 1,5 cm<sup>-1</sup>.

Résultats. — Les tableaux I et II donnent les résultats obtenus.

Tableau I.

Liste des raies infrarouges de l'argon.

		Identification.			
λ ( Å ).	v obs.	Racah.	Paschen.	y calc.	Int.
18 427,9	5 425,06	$4p'[1/2]_0-3d[11/2]_1^0$	$2p_1 - 3d_2$	5425,08	45
19817,2	5 044,74	$3 d [11/2]_2^0 - 5p [11/2]_2$	$3d_3 - 3p_6$	5 044,67	55
19 944,8	5012,47	$3d\left[11/2\right]_{2}^{0}-5p\left[11/2\right]_{4}$	$3d_{3}-3p_{7}$	5012,40	7
19 965,9	5 007, 16	$4p'[11/2]_1 - 3d[11/2]_2^0$	$2p_4 - 3d_3$	5007,22	20
20 025,1	4 992,36	$3d \left[ 1/2 \right]_{0}^{0} - 5p \left[ 1/2 \right]_{1}^{1}$	$3d_{6}-3p_{10}$	4 992, 18	12
20 069,6	4 981,30	$3d[21/2]_{2}^{0}-5p'[11/2]_{1}$	$3d_{1}'' - 3p_{4}$	4 981,44	7
20 317,0	4 920,63	$4p'[1/2]_0 - 5s[11/2]_1^0$	$2p_1 - 2s_4$	4 920,59	25
20 568,5	4860,48	$3d \left[11/2\right]_{2}^{0} - 5p \left[21/2\right]_{2}$	$3d_3 - 3p_8$	4860,41	8
20 616,5	4849,16	$4p'[11/2]_1 - 3d[11/2]_2^0$	$2p_3 - 3d_3$	4849,24	170
20 647,5	4841,89	$3d[1/2]_1^0 - 5p[1/2]_1$	$3d_{5}-3p_{10}$	4841,96	22
20 735,6	4821,30	$3d'[11/2]_1^0 - 4f[11/2]_1$	$3 s'_1 - 4X$	4821,44	12
20 812,0	4803,60	$3d[11/2]_{2}^{0}-5p[21/2]_{3}$	$3d_3 - 3p_9$	4803,83	10
20 986, 1	4763,76	$4p \left[ 1/2 \right]_0 - 3d \left[ 1/2 \right]_1^0$	$2p_5 - 3d_5$	4763,77	100
21 332,2	4 686,48	$4p'[11/2]_1 - 3d[1/2]_1^0$	$2p_4 - 3d_3$	4686,34	10
21 534,9	4642,36	$4p'[1/2]_1 - 3d[11/2]_2^0$	$2p_2 - 3d_3$	4642,52	55
22 039,2	4536,13	$4p'[11/2]_1 - 3d[1/2]_0^0$	$2p_4 - 3d_6$	4536,12	15
22 077,4	4528,28	$4p'[11/2]_2 - 3d[1/2]_1^0$	$2p_3 - 3d_3$	4528,34	50
22 113,2	4520,95	$3d[11/2]_{2}^{0}-5p[1/2]_{1}$	$3d_3 - 3p_{10}$	4521,07	10
23 133,4	4321,58	$4p'[1/2]_1 - 3d[1/2]_1^0$	$2p_2$ -3 $d_3$	4321,63	45
23 844,8	4 192,64	$3d[31/2]_{4}^{0}-5p[21/2]_{3}$	$3d_{4}^{\prime}-3p_{9}$	4 192,60	130
$23.96\frac{7}{4}, \dots$	1171.18	$4p'   1/2  _1 - 3d   1/2  _0^0$	$2p_2 - 3d_6$	4171,41	45
25 123,9	3 979, 18	$3d[31/2]_3^0-5p[21/2]_2$	$3d_{5}-3p_{8}$	3 979,00	75
25 504,4	3 919,80	$5 s [11/2]_{1}^{0} - 5p [1/2]_{0}$	$2 s_4 - 3 p_5$	3919,76	35
25 660,9	3 895,91	$5 s'[1/2]_1^0 - 5p'[1/2]_0$	$2 s_2 - 3 p_1$	3895,89	65

Dans la première colonne figurent les longueurs d'onde observées à mesurées en angströms, dans la deuxième les nombres d'onde v correspondants, dans la troisième la classification des transitions avec les nota-

tions de Racah, dans la quatrième la classification des transitions avec les notations de Paschen, dans la cinquième les nombres d'onde v calculés à partir des tables de Moore (4) et, enfin, dans la dernière colonne les intensités mesurées sur l'enregistrement.

Tableau II.

Liste des raies infrarouges du néon.

		Identification.			
$\lambda$ ( $\hat{\lambda}$ ).	vobs.	Racah.	Paschen.	v calc.	Int.
19574,0	5 107.42	$4 s \left[11/2\right]_{1}^{0} - 4 p' \left[11/2\right]_{2}$	$2 s_5 - 3 p_4$	5 107,51	10
20 350 (6	1912,51	$4s[11/2]^{0}-4p^{2}[11/2]_{2}$	$2 s_4 - 3 p_4$	4912,63	10
21 040,9	4751.34	$4 s' [1/2]_1^0 - 4p' [1/2]_0$	$2 s_2 - 3 p_1$	4 751,29	27
21 707,4	4 605 , 47	$4 s \left[ \frac{1}{1} \right]_{3}^{0} - 4 p \left[ \frac{1}{2} \right]_{0}$	$2 s_4 - 3 p_3$	4605,33	25
≥2 245,3	4 494 . 10	$4p \mid 1/2 \mid_{1} - 4d \mid 11/2 \mid_{2}^{0}$	$3p_{10}$ – $4d_3$	4493,68	12
22 428,2	4 457 .45	$4p \mid 1/2 \mid_{1} - 4d [11/2]_{1}^{0}$	$3p_{10}$ -4 $d_5$	4 457,47	15
22 468,4	4419.48	$4p \mid 1/2 \mid_1 - 4d \mid 1/2 \mid_0^0$	$3p_{10}-4d_{6}$	4 449,79	8
33 529 . 7	4437.37	$4 s \left[ 1 \right]_{2}^{0} - 4 p \left[ 1 \right]_{2}^{1}$	$2 s_5 - 3 p_6$	4437,26	105
32 662,5	4411,38	$4s \left[11/2\right]_{2}^{0} - 4\nu \left[11/2\right]_{1}$	$2 s_{5} - 3 p_{7}$	4411,53	15
23 101,0	4327,64	$4 s'   1/2  _0^0 - 4p'   1/2  _1$	$2 s_3 - 3 p_2$	4327,76	62
23 260,7	4 297,93	$4 s [11/2]_{2}^{0} - 4p [2/2]_{2}$	$2 s_5 - 3 p_8$	4 298,02	45
- 23 3 <del>7</del> 2 . i	4 277 .45	$4 s' [1/2]_0^0 - 4p' [11/2]_1$	$2 s_3 - 2 p_5$	4 277,31	62
≥3 565,6	4 242,31	$4s[11/2]_1^0 - 4p[11/2]_2$	$2 s_4 - 3 p_6$	4 242,38	40
23 636,3	4 329,63	$4 s \left[11/2\right]_{2}^{0} - 4 p \left[21/2\right]_{3}$	$2 s_5 - 3 p_9$	4 229,61	205
23 709,4	4 216,58	$4 s \left[11/2\right]_{1}^{0} - 4p \left[11/2\right]_{1}$	$2 s_4 - 3 p_7$	4 216,65	62
23 951 .3	1174.00	$(s') 1/2  _1^6 - 4p'  11/2 _2$	$2 s_2 - 3 p_7$	4 174,01	119
23 956,2	4 173.15	$\frac{4}{3}s'[-1/2]^{0}_{1}-\frac{4}{4}\rho'[-1/2]_{1}$	$2 s_2 - 3 p_2$	4 173,13	47
23 978,4	4 169, 29	$4p \left[21/2\right]_3 - 4d \left[31/2\right]_4^0$	$3p_9 - 4d_1'$	4 169,33	68
21097.8	1148,61	$4p  21/2 _2 - 4d  21/2 _2^0$	$3p_8 - 4d_1''$	4 148,49	1.1
24 161,5	4 137,68	$4p'[11/2]_1-4d'[21/2]_0^0$	$3p_5 - 4s_4^{\text{rv}}$	1137,69	25
2/2/8.9	1 122,77	$4 s'[1/2]_1^0 4 p'[11/2]_1$	$2 s_2 - 3 p_5$	4 122,68	32
24 366,4	4 102,89	$4 s \left[1 \frac{1}{2}\right]_{1}^{0} - 4 p \left[2 \frac{1}{2}\right]_{2}$	$2 s_4 - 3 p_8$	4103,14	95
24 448,5	4 089,11	$4p'[1/2]_1 - 4d[11/2]_2^0$	$3p_2 - 4s_1''$	1089,21	20
24 458,7	4 087,40	$4p'[11/2]_2 - 4d'[21/2]_3^0$	$3p_1 - 4s_1''$	4 087,29	36
24 777,7	4034,78	$4p \left[11/2\right]_1 - 4d \left[21/2\right]_2^0$	$3p_7 - 4d''_1$	4 034,98	15
24 935,6	4 009, 23	$4p \left[11/2 _2 - 4d \left[21/2\right]_2^0\right]$	$3p_6 - 4d_1'$	4 009,25	7

La notation de Racah (i) correspond à un couplage (jl) et rend bien compte des niveaux observés des gaz rares à l'exception de l'hélium.

L'accord entre les valeurs de v calculées et observées peut être considéré comme satisfaisant et la classification comme bien établie.

Conclusion. — Un certain nombre de nouvelles raies de Ne I et A I ont été ainsi identifiées. Les niveaux correspondant à ces transitions étant bien connus, ces raies peuvent servir de repères de mesures précises dans l'infrarouge proche.

<sup>(1)</sup> C. J. Humphreys et H. J. Kostkowski, J. Research. N. B. S., 49, 1952, p. 73.

- (\*) W. R. Sittner et E. R. Peck, J. Opt. Soc. Amer., 39, 1949, p. 474.
- (3) G. HEPNER, Comptes rendus, 242, 1956, p. 1430.
- (') C. E. Moore, Atomic Energy levels, N. B. S. Circular 467, 1, 1949.
- (') G. RACAH, Phys. Rev., 61, 1942, p. 537.

SPECTROSCOPIE. — Sur les relations entre les paramètres électriques d'une décharge dans le vide et le spectre émis dans la région 1500-800 Å. Note (\*) de M<sup>III</sup> GERMAINE BALLOFFET et M. JACQUES ROMAND, présentée par M. Gustave Ribaud.

On discute les variations d'émission de l'étincelle glissante en fonction des paramètres électriques de la décharge en faisant intervenir des considérations qualitatives sur la composition et la densité du plasma.

Nous avons donné récemment (¹) quelques résultats expérimentaux relatifs à l'émission de l'étincelle glissante dans le vide dans la région 1500-800 Å en fonction des paramètres électriques du circuit de décharge. Rappelons brièvement les observations essentielles :

a. lorsqu'on augmente l'énergie instantanée par étineelle au-dessus d'une certaine valeur il y a émission d'un spectre continu s'étendant jusqu'à 1000 A environ avec des électrodes d'acier sur support d'alumine;

b. simultanément les raies émises par les ions du fer et des éléments à l'état de trace diminuent d'intensité et d'autant plus rapidement que leur énergie d'ionisation et d'excitation est plus grande.

Cette variation d'intensité est inversée avec des électrodes d'aluminium pour ces mêmes raies (à l'exception du doublet de raies de résonance de  $O_{VI}$ ) et pour les raies de  $Al_{III}$ .

Rappelons tout d'abord que l'émission d'un spectre continu par un plasma est généralement interprétée comme un phénomène de recombinaison électronique (continus de limites de séries de raies) et de freinage électronique.

Les calculs relatifs à l'émission du continu dans la théorie classique (²) montrent que cette émission dépend directement du nombre d'électrons et du nombre d'ions présents dans le plasma et est également liée au numéro atomique de l'élément. Autrement dit, la nature du matériau constituant les électrodes joue un rôle essentiel puisqu'elle conditionne le nombre d'ions et d'électrons produits avec une énergie donnée. Le cas d'électrodes d'acier et d'aluminium est relativement simple car un atome de fer avec huit électrons d'extraction facile (six électrons d et deux électrons s) peut en libérer beaucoup plus qu'un atome d'aluminium avec un électron p et deux électrons s. D'autre part, il semble qu'avec une décharge assez énergique les propriétés de vaporisation facile de l'aluminium

par rapport au fer n'interviennent plus mais qu'au contraire il y ait avec l'aluminium arrachement mécanique de grosses particules qui ne participent pas à l'émission. Il est évident toutefois que, si un métal est très difficilement vaporisable comme le tungstène, le plasma peut être insuffisamment dense et le spectre continu faible.

Mais le mécanisme qu'on vient d'évoquer ne paraît pas expliquer tous les aspects des résultats expérimentaux. En effet, outre les résultats globaux rappelés au début, le fond continu présente les particularités suivantes : quand l'intensité de la décharge croît, le continu apparaît concentré dans la région où les raies sont nombreuses ou intenses tandis que certaines raies (spectre de Fe<sub>in</sub> par exemple) deviennent à la fois moins intenses et moins fines. Ceci est probablement lié à l'existence d'un grand nombre de continus de limites de séries, beaucoup plus nombreux dans notre région, dans le cas du fer par exemple, où l'on trouve un spectre riche en raies de Fe<sub>III</sub> et Fe<sub>V</sub> tandis que dans le cas de l'aluminium on a les raies de Al<sub>III</sub> peu nombreuses (ion analogue à un alcalin) et quelques raies de Aliv dont le spectre est essentiellement repoussé au-dessous de 700 Å. Ces considérations sont basées sur l'étude dans notre domaine spectral défini et limité, des spectres émis par des électrodes de métaux très divers (acier, Al, W, Ni, Cu, Ag). Les spectres de raies les plus riches sont tout d'abord celui du fer, puis du cuivre et de l'argent; tandis que le tungstène, le titane et l'aluminium émettent un nombre de raies limité; le nickel émet un spectre moyennement dense. On a obtenu (avec un support d'alumine) un spectre continu notable avec des électrodes de cuivre et d'argent, un peu moins intense qu'avec des électrodes d'acier; puis le continu est déjà très faible avec du nickel et du tungstène, et inexistant, c'est-à-dire réduit à l'élargissement des raies intenses des séries de l'ion de plus grande énergie, avec de l'aluminium ou du titane. Le support de l'étincelle glissante joue un rôle analogue à celui des électrodes en ce sens que les atomes le constituant pourront participer à l'émission du spectre continu selon leur nature et leur facilité d'évaporation par rapport au matériau des électrodes. Un support d'alumine tout comme des électrodes d'aluminium ne favorise pas l'émission du continu. Avec un support en fluorine qui se vaporise plus facilement l'intensité du spectre continu varie peu avec la nature des électrodes et reste faible sauf avec l'acier qui donne toujours un fond continu nettement plus intense. Ceci peut être dû au fait que l'émission du continu a surtout lieu dans la vapeur de fluorine et que le nombre des raies dues au calcium ou au fluor est faible. En prenant le cas extrême d'un support se vaporisant très facilement comme le téflon nous avons obtenu un spectre continu plus intense émis par les ions du support lors des recombinaisons et un spectre de raies très pauvre et peu caractéristique du matériau des électrodes.

La possibilité d'émission de continu semble donc conditionnée par le nombre de raies des éléments qui émettent dans la région spectrale étudiée, autrement dit par la nature des ions auxquels les électrons pourront se recombiner.

L'existence d'une valeur optimum de l'énergie électrique instantanée différente pour chaque raie sensible d'élément à l'état de trace (¹) est liée à cette possibilité d'émission de continu et dépend donc également de la nature des électrodes.

Le plasma d'une telle décharge comporte les ions du matériau de base des électrodes dans les états ionisés et excités correspondant aux transitions observées dans le spectre et les ions des éléments contenus à l'état de trace pour la plupart avec un seul électron sur la couche externe passant de l'état p à l'état s [raie dite « ultime » (3)]. Une augmentation de l'énergie électrique instantanée à partir des valeurs optima trouvées pour les paramètres électriques conduira soit à une augmentation du nombre d'ions dans les états observés avec l'énergie moindre et indiqués ci-dessous, soit à un changement net de répartition de l'énergie entre les différents états, dû à une ionisation de degré supérieur. Il semble que le premier processus se produise par exemple dans le cas d'électrodes d'aluminium et le second dans les cas d'électrodes d'acier. Remarquons en outre que lorsque les séries des ions analogues aux alcalins ont été obtenues il est difficile d'exciter avec une faible augmentation de l'énergie électrique les séries d'ions de degré supérieur, comme par exemple, les raies de Aliv qui restent toujours peu intenses, tandis qu'à partir du spectre de Fey on peut facilement ioniser davantage les atomes de fer et favoriser les recombinaisons avec des niveaux situés précisément dans la région spectrale étudiée, et ceci au détriment de l'émission des raies ultimes des éléments à l'état de trace. Ceci pourrait en outre expliquer le fait que la sensibilité des dosages du soufre et du phosphore est différente selon que le matériau de base est l'acier ou l'aluminium (\*).

- (\*) Séance du 16 février 1959.
- (1) G. Balloffet et J. Romand, Comptes rendus, 246, 1958, p. 733.
- (2) W. FINKELBURG et Th. Peters, Handbuch der Phys., Springer Verl., 28, II, 1957, p. 79.
- (3) G. Balloffet et J. Romand, Comptes rendus, 242, 1956, p. 1964.
- (1) J. ROMAND et G. BALLOFFET, J. Phys. Rad., 18, 1957, p. 641.

(Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE. — Fréquences de valence du groupement carbonyle d'une série d'acides et d'esters benzoïques mono- et disubstitués. Relation avec le pK des acides. Note (\*) de M. Daniel Peltier, M<sup>ne</sup> Annick Pichevin, M. Pierre Dizabo et M<sup>ne</sup> Marie-Louise Josien, présentée par M. Paul Pascal.

De nombreux travaux ont essayé de relier la fréquence de valence du groupement C=O avec les propriétés chimiques des molécules carbonylées (¹).

Dans cette Note sont rapportés les résultats concernant 14 acides benzoïques, 61 acides toluiques substitués et 51 esters méthyliques correspondants ( $^2$ ). Les mesures des fréquences  $\nu_{c=0}$  ont été faites en solution dans le tétrachlorure de carbone à des concentrations égales ou inférieures à M/100 (spectromètre Perkin-Elmer, modèle 21, prisme  $CaF_2$ ). L'erreur relative sur les fréquences est de l'ordre de 1 cm<sup>-1</sup>.

Acides et esters benzoïques monosubstitués par un groupement X. Substituant en 2. Substituant en 3

			Ac	ide					Aci	de	
			у <sub>С=0</sub>	ν <sub>C=0</sub>	Ester				v <sub>С=0</sub>	<sup>у</sup> c=0	Ester
	Χ.	pK.	mono.	ass.	$v_{C=0}$ .		X.	pK.	mono.	ass.	λc=0.
1	$\mathrm{NO}_2$	2,47	1759	1714	1744	8	$NO_2$	3,53	1750	1706	1736
<u>·</u> )	Cl	3, o3	1755	1705	_	9	$\operatorname{Br}$	3,85	1746	1700	1733
3	$_{\mathrm{Br}}$	2,88	1755	1710	1743	10	ОН	4,14	1743	1700	
4	H	4,24	1742	1696	1728	11	$NH_2$	4,40	1741	1696	
5	I	2,93	1752	1708	1739		4	Substituan	t en 4.		
6	OH	3,08	1696	1662	1683	$12\ldots$	$\mathrm{NO}_2$	3,46	1751	1707	1735
ĭ	$NH_2$	4,77	1708	1670	1698	13	Br	4,01	1745	1698	1732
						14	$\mathrm{NH}_2$	4,90	1731	1686	1716

Acides et esters métatoluiques substitués par un groupement X.

Substituant en 2.

Substituant en 4.

			Ac	ide					Aci	de _	
	Χ.	pK.	vc=0 mono.	νc=0 ass.	Ester		х.	pK.	ν <sub>C=0</sub> mono.	v <sub>C=0</sub>	Ester
15	Н	4,31	1740	1697		22		3,65	1749		- C 20*
16	$\mathrm{NO}_2$	2,91	1755	1712	1740	$23 \dots$	Cl	4,07	1742	1697	_
17	Cl	3,00	1751	1708	_	$2^{t_1}$	Br	4,03	1743	1698	_
18	$\operatorname{Br}$	2,90	1752	1709	-	$25 \dots$	OH	4,68	1735	1690	_
19	$OCH_3$	3,84	1746	1697	_			Substituan			
20	OH	3,17	1693	1656	_	$26\ldots$	$\mathrm{NO}_2$	2,55	1760	1714	
21	$\mathrm{NH}_2$	4,92	1704	1667	1696	27	Cl	3,12	1754	, .	_
						$28\ldots$	$\operatorname{Br}$	3, 00	1755	1708	ma
						$29 \ldots$	OH	3,14	1696	1662	
						30	$\mathrm{NH}_2$	4,89	1707	1670	1698

ACIDES ET ESTERS PARATOLUIQUES SUBSTITUÉS PAR UN GROUPEMENT X.

C'	7					
Su	OSI	titi	ıα	nt	en	2.

Substituant en 3.

			Ac	ide			Acide				
				у <sub>С=0</sub>	Ester				v <sub>С=0</sub>	v <sub>С=0</sub>	Ester
	Х.	pK.	mono.	ass.	ν <sub>C==0</sub> .		Χ.	pK.	mono.	ass.	λ( 0.
31,	$NO_2$	2,68	1757	1711	1742	37	$NO_2$	3,62	1749	1704	_
32	Cl	3,27	1750	1703	_	38	Cl	4,06	1744	1698	
33		3,09	1751	1706	-	$39\ldots$	Br	3,96	1743	1697	-
34	H	4,40	т738	1695	_	40	OH	4,32	1739	1696	
35	OH	3,29	1696	1661	-	41	$\mathrm{NH}_2$	4,49	1737	1693	1724
36	$\mathrm{NH}_2$	5,04	1703	1667	1695						

ACIDES ET ESTERS ORTHOTOLUIQUES SUBSTITUÉS PAR UN GROUPEMENT X.

Substituant en 3.

Substituant en 5.

			Ae	ide					Aci	de	
	х.	pK.	νc=0 mono.	v <sub>C=0</sub>	Ester		X.	pK.	v <sub>C=0</sub>	vc=0 ass.	Ester Ve air
42	$\mathrm{NO}_2$	2,98	1748	1703	1736	60	$\mathrm{NO}_2$	3,23	1748	1704	1735
43	CN	3,16	1747	1702	Anna	61	GN	3,31	1747	1702	1734
44	Cl	3,43	1743	1699	1732	$62\ldots$	CI	3,63	1744	1698	1732
43	Br	3,36	1743	1699	1731	63	Br	3,58	1743	1697	1732
'ε(i	OH	3,83	1739	1696	1727	$64 \dots$	I	3,62	1743	1698	1731
'L	$OCH_3$	3,72	1741	1695	1729	$65\ldots$	OH	3,92	1741	1696	1730
48	$OC_2H_5$	3,73	1741	1695	1729	66	$OCH_3$	3,84	1740	1694	1727
49	$\mathrm{NH}_2$	3,92	1737	1694	1725	67	$OC_2H_5$	3,86	1739	1694	1728
3()	Н	3,98	1740	1695	1727	68	$\mathrm{NH}_2$	4,14	1739	1694	1728
	$S\iota$	ubstituan	et en 4.				Si	ubstituai	nt en 6.		
31	$\mathrm{NO}_2$	2,95	1749	1703	1733	69	$\mathrm{NO}_2$	2,40	1761	1715	1747
52	CN	3,14	1748	1702	1733	70	Cl	2,75	1756	1712	1742
33	Cl	3,75	1741	1696	1729	71	$\operatorname{Br}$	2,71	1757	1711	1742
34	Br	3,77	1742	1696	1730	72	1	2,70	1755	1709	1740
.).) . ,	I	3,79	1741	1696	1729	73	OCH <sub>3</sub>	3,46	1749	1704	1737
56	ОН	4,71	1734	1689	1722	74	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,51	1749	1704	1737
37	OCH <sub>3</sub>	4,54	1732	1687	1721	75	OH	3,53	1684	1646	1669
58	$OC_2H_5$	4,54	1732	1686	1720	76	$NH_2$	3,73	1698	166o	1697
<b>59</b>	$\mathrm{NH}_2$	5,15	1725	1682	1717						

Dans les spectres des acides, la fréquence  $\nu_{c=0}$  du dimère carboxylique est régulièrement inférieure de 40 à 45 cm<sup>-1</sup> à la fréquence  $\nu_{c=0}$  du monomère.

Dans les spectres des esters méthyliques, sauf pour les esters ortho-aminés, la fréquence  $\nu_{c=0}$  est systématiquement abaissée de 13 cm<sup>-1</sup> en moyenne par rapport à celle de l'acide monomère.

Par rapport au pK, on est amené à distinguer plusieurs cas :

a. Pour les acides monosubstitués sans substituant en ortho ou avec un

substituant en ortho autre que OH, NH<sub>2</sub> ou CH<sub>3</sub> et pour les acides disubstitués sans substituant ortho, la méthode des moindres carrés conduit à l'expression

(I) 
$$\nu_{C=0 \text{ mono}} = 1785, 5 - 10, 5 \text{ pK}.$$

b. Pour les acides orthotoluiques substitués en 3, 4 ou 5, on obtient par le même moyen :

(II) 
$$\nu_{C=0 \text{ mono}} = 1779.8 - 10.3 \text{ pK},$$

soit un glissement général vers les basses fréquences de 5 cm<sup>-1</sup> environ. Ce fait paraît dû à l'attraction du groupement CH<sub>3</sub> sur le carbonyle (3).

- c. Pour les acides orthotoluiques substitués en 6, on constate que la fréquence remonte et obéit approximativement à la relation (I). Pour ces molécules, le groupement CO ne peut sans doute rester dans le plan du noyau benzénique.
- d. Pour tous les acides possédant un groupement OH ou NH<sub>2</sub> en ortho, on obtient par suite de la chélation un fort abaissement de fréquences : 55 cm<sup>-1</sup> environ pour les OH; 30 cm<sup>-1</sup> environ pour les NH<sub>2</sub>.

(\*) Séance du 16 février 1959.

(1) J. LECOMTE, Handbuch der Physik, Bd 26, S. Flugge, Berlin, 1958; L. J. Bellamy, The infra-red Spectra of Complex Molecules, London, Methuen et Co Ltd, 2e éd., 1958; R. N. Jones et C. Sandorfy, Technique of Organic Chemistry, 9, 1956, A. Weissberger, Interscience Publishers, Inc. New-York.

(2) D. Peltier, Bull. Soc. Chim., 1958, p. 994.

(3) J. LASCOMBE, P. GRANGE, et M.-L. JOSIEN, Bull. Soc. Chim., 1957, p. 773.

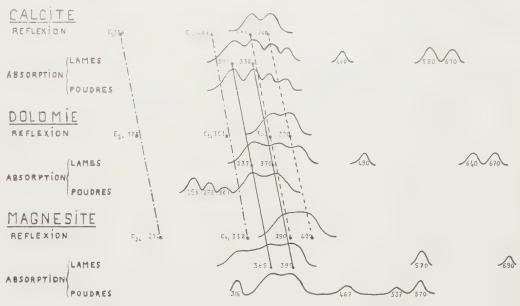
PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — Les fréquences fondamentales des vibrations externes de la calcite, de la dolomie et de la magnésite actives en absorption. Note (\*) de M<sup>11e</sup> Jeannine Louisfert, présentée par M. Gustave Ribaud.

Détermination par absorption et réflexion, pour la calcite, la dolomie, et la magnésite, des fréquences fondamentales des vibrations externes. Calcite : 310, 176, 86 cm $^{-1}$  (E<sub>u</sub>); 338, 106 cm $^{-1}$  (A<sub>2u</sub>). Dolomie : 337, 190, 101 cm $^{-1}$  (E<sub>u</sub>); 370, 125, 88 cm $^{-1}$  (A<sub>u</sub>). Magnésite : 365, 210, 110 cm $^{-1}$  (E<sub>u</sub>); 392, 140 cm $^{-1}$  (A<sub>2u</sub>).

Dans les carbonates métalliques, on distingue les « vibrations internes » de l'ion CO<sub>3</sub>— et les « vibrations externes », qui se rapportent au réseau cristallin. Nous avons étudié ces dernières entre 200 et 700 cm<sup>-4</sup> environ, pour la première fois par absorption (calcite, dolomic, magnésite) et pour la première fois par réflexion (magnésite), en opérant soit en lumière naturelle sur des lamelles orientées, soit sur des poudres cristallines et en utilisant une série de spectrographes à simple ou double faisceau, équipés avec des prismes en KBr,

CsBr ou CsI. Rappelons que la calcite et la magnésite, de symétrie  $D_{3d}$ , possèdent cinq vibrations externes actives en absorption, par ordre de fréquences décroissantes :  $E_{u_3}$ ,  $E_{u_5}$ ,  $E_{u_5}$ , et  $A_{2u_5}$ ,  $A_{2u_5}$ . La symétrie  $C_{3i}$  de la dolomie lui donne six vibrations externes actives en absorption :  $E_{u_3}$ ,  $E_{u_5}$ , et  $A_{u_5}$ ,  $A_{u_5}$ ,  $A_{u_5}$ ,  $A_{u_5}$ ,  $A_{u_5}$ .

Nous avons déjà attribué (¹) aux vibrations  $E_{u_3}$  et  $A_{2u_4}$  de la calcite, respectivement les nombres d'onde de 310 et 338 cm<sup>-1</sup>. Nous nous proposons d'interpréter le spectre de vibration de ces trois carbonates entre 250 et 700 cm<sup>-1</sup> en utilisant nos déterminations par absorption et en rappelant que ces trois carbonates



Bandes d'absorption ou de réflexion (nombres d'ondes en cm-1).

appartiennent au système rhomboédrique, la calcite contenant à la maille, deux atomes de Ca, la dolomie un atome de Ca et un atome de Mg, et la magnésite deux atomes de Mg.

1. Interprétation des mesures (vibrations fondamentales). — a. Principes et méthode d'interprétation. — La figure représente, pour chaque carbonate, et dans les différentes conditions expérimentales (réflexion sur des cristaux, absorption par des lamelles ou des poudres cristallines), les positions et les intensités approximatives des bandes mesurées. Pour en déduire les vibrations fondamentales, autorisée par la remarque précédente, nous admettons que, en passant de la calcite à la dolomie et à la magnésite, les fréquences attribuables à une même vibration se placent sensiblement sur une droite. Pour chaque type de vibration, si l'on connaît les fréquences pour deux de ces carbonates, on en déduit pratiquement celle du troisième.

Cette méthode présente l'avantage de permettre l'interprétation de nos

spectres, qui se montrait très difficile en raison de la mauvaise définition des bandes. On remarquera aussi que les fréquences externes  $E_{\rm g}$  et  $E_{\rm g}$ , déterminées par d'autres auteurs au moyen des spectres de diffusion, se placent correctement sur deux droites parallèles.

b. Réflexion. — Sensiblement parallèle aux deux droites précédentes, nous pouvons tracer à partir de la fréquence du maximum de réflexion de la calcite, correspondant à A<sub>2u</sub>, une droite permettant de déterminer les trois fréquences de réflexion. Calcite, 360; dolomie, 390; magnésite, 422 cm<sup>-1</sup>.

De même à partir de la fréquence du maximum de réflexion correspondant à  $E_{u_s}$  de la calcite, nous arrivons à : calcite, 335 ; dolomie, 362 ; magnésite, 390 cm<sup>-1</sup>.

c. Absorption. — La même méthode nous conduit à la détermination des fréquences des vibrations fondamentales :

Calcite 
$$A_{2u_3}$$
, 338; dolomie  $A_{u_3}$ , 370; magnésite  $A_{2u_3}$ , 395 cm<sup>-1</sup>;   
»  $E_{u_3}$ , 310 »  $E_{u_3}$ , 337 »  $E_{u_3}$ , 365 cm<sup>-1</sup>;

2. Interprétation des mesures (bandes de combinaison). — L'interprétation des bandes d'absorption, correspondant à des combinaisons de vibrations externes de ces carbonates, justifie le choix que nous venons de faire et permet de connaître les fréquences d'autres vibrations externes.

Indiquons, sans tarder, que, pour les symétries des cristaux examinés, les combinaisons binaires permises par les règles de sélection représentent la somme d'une vibration active en Raman et d'une vibration active en infrarouge. Connaissant les fréquences Raman, les fréquences infrarouges se déduisent aisément dans l'hypothèse précédente de la linéarité des déplacements en allant de la calcite à la magnésite.

Pour permettre de choisir entre les différentes possibilités d'interprétation ainsi offertes pour la détermination des modes de vibration, la connaissance des maxima de réflexion de la calcite se montre un guide précieux. Ceux-ci, déterminés par Rubens (¹) et confirmés par nos mesures, on été identifiés par J. Cabannes (³) comme se rattachant respectivement aux modes de vibrations suivants:  $E_{u_3}(330\,\mathrm{cm}^{-1})$ ,  $E_{u_4}(182\,\mathrm{cm}^{-1})$ ,  $E_{u_5}(106\,\mathrm{cm}^{-1})$ ,  $A_{2u_3}(357\,\mathrm{cm}^{-1})$ ,  $A_{2u_3}(106\,\mathrm{cm}^{-1})$ .

Pour utiliser ces nombres, nous rappellerons que les fréquences de maxima d'absorption  $(\nu_A)$  et de réflexion  $(\nu_R)$  se relient par la formule de Havelock  $(^4)$ : pour une même vibration, leurs fréquences respectives se présentent, pour les carbonates, comme assez rapprochées et telles que :  $\nu_R > \nu_A$ . Sans entrer dans plus de détails, en tenant compte de l'anharmonicité dans les combinaisons, nous proposons les choix suivants :

Calcite: 610 cm<sup>-1</sup>:  $E_{g_3} + A_{2u_3}$ ; 584:  $E_{g_3} + E_{u_4}$ ; 460:  $E_{g_3} + E_{u_4}$ ; 385:  $E_{g_5} + A_{2u_3}$ ; 362:  $E_{g_5} + E_{u_5}$ .

Soit, avec  $E_{g_3} = 283$ ;  $E_{g_4} = 156 \text{ cm}^{-4}$ :

$$A_{2u_3} = 338$$
,  $E_{u_3} = 310$ ,  $E_{u_3} = 176$ ,  $A_{2u_3} = 106$ ,  $E_{u_5} = 86 \text{ cm}^{-1}$ .

 $\begin{array}{l} \textit{Dolomie}: 670~\text{cm}^{-1}: E_{g_3} + A_{u_4}; \, 640: E_{g_4} + E_{u_5}; \, 404: E_{g_5} + E_{u_5}; \, 490: E_{g_5} + E_{u_4}; \\ 301: E_{g_4} + A_{u_5}; \, 278: E_{g_4} + E_{u_5}; \, 258: E_{g_5} + A_{u_5}. \\ \text{Soit, avec}~ E_g = 301, ~ E_g = 177~\text{cm}^{-1}: \end{array}$ 

$$A_{u_3} = 370$$
,  $E_{u_3} = 337$ ,  $E_{u_4} = 190$ ,  $A_{u_3} = 125$ ,  $E_{u_5} = 101$ ,  $A_{u_4} = 88 \text{ cm}^{-1}$ 

Magnésite : 690 cm<sup>-1</sup> :  $E_{g_3} + E_{u_3}$ ; 570 :  $E_{g_4} + E_{u_4}$ ; 537 :  $E_{g_5} + E_{u_4}$ ; 467 :  $E_{g_5} + A_{2u_5}$ ; 316 :  $E_{g_4} + E_{u_5}$ .

Soit, avec  $E_{g_3} = 332$ ,  $E_{g_4} = 212 \text{ cm}^{-4}$ :

$$E_1 = 365$$
,  $E_{n_s} = 210$ ,  $A_{2n_s} = 140$ ,  $E_{n_s} = 110 \text{ cm}^{-1}$ .

Conclusion. — Les fréquences ainsi obtenues confirment notre hypothèse générale. Pour chaque vibration fondamentale, en prenant la moyenne arithmétique entre les nombres de la calcite et de la magnésite, on obtient bien, pour la dolomie, une fréquence voisine des fréquences observées.

- (\*) Séance du 16 février 1959.
- (1) J. LOUISFERT, Comptes rendus, 241, 1955, p. 940.
- (2) H. Rubens et Th. Liebisch, Berliner Berichter, 1919, p. 198-219, 876-900.
- (3) J. Cabannes, Revue Scientisique, 80, 1942, p. 407.
- (4) T. H. HAVELOCK, Proc. Roy. Soc., (A), 86, 1912, p. 1-4, 105, 1924, p. 488-500.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — Spectre d'absorption infrarouge à basse température du sel de Seignette deutéré cristallisé (7500 — 5300 cm<sup>-1</sup>). Note (\*) de M. Michel-Pierre Bernard, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons étudié, entre 7500 et 5300 cm<sup>-1</sup>, à la température ambiante ou mieux à —180°C, un monocristal de sel de Seignette deutéré à 96 %. Les bandes d'absorption s'interprètent par des combinaisons et nous pouvons confirmer entièrement les conclusions que nous avons données précédemment avec un cristal du même sel non deutéré.

Nous avons étudié, avec un spectrographe à réseau (560 traits/mm) et à miroirs, entre 7500 et 5300 cm<sup>-1</sup>, un monocristal deutéré à 96 % de sel de Seignette, que nous devons à M. Chapelle. Il a été refroidi avec de l'azote liquide dans un cryostat ( $^4$ ) et présente les dimensions  $9 \times 19 \times 7$  mm suivant les axes cristallographiques x, y, z.

Nous avons choisi la zone de 7500 à 5300 cm<sup>-1</sup> de préférence à la région où se trouvent les vibrations fondamentales parce que, tant qu'il s'agit d'harmoniques et de combinaisons, les absorptions sont bien moindres que dans la

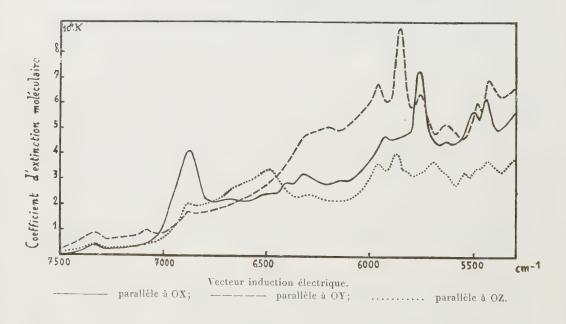
région des fondamentaux et permettent l'utilisation de lamelles d'épaisseur pas trop réduite alors que, dans la région des fondamentaux, nos essais n'ont pas donné, jusqu'à présent, de résultats par suite des difficultés expérimentales, que nous espérons vaincre par la suite, pour la taille de lamelles très minces et convenablement orientées.

Nous retrouvons, avec le sel de Seignette deutéré, les mêmes conclusions que nous avions indiquées avec le sel de Seignette non deutéré (²), en particulier : 1° l'individualité des quatre molécules d'eau; 2° la différence des spectres d'absorption suivant la polarisation; 3° la possibilité d'interpréter le spectre par des combinaisons.

Relativement au sel de Seignette « léger », l'individualité des molécules d'eau s'observe même à la température ordinaire, alors qu'elle n'apparaissait pas avec le composé non deutéré. Cette individualité s'accentue lorsque l'on refroidit à — 180°C le composé deutéré.

Ces résultats ne concordent pas avec ceux de Baker et Webber (³), qui postulent l'identité des quatre molécules d'eau.

Dans les courbes ci-dessous nous avons porté en ordonnées le coefficient d'extinction moléculaire (2) et en abscisses les nombres d'ondes.



Les positions des bandes d'absorption en cm<sup>-1</sup> sont données dans le tableau suivant, pour des radiations dont le vecteur induction électrique est polarisé parallèlement à OX, OY, OZ.  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  représentent les vibrations de la molécule D<sub>2</sub>O;  $\nu_4$ (OD),  $\nu_2$ (OD) et  $\nu_4$ (CD),  $\nu_2$ (CD) les vibrations de valence respectives des groupements OD et CD de l'ion tartrique deutéré;  $\nu_4$ (OH),

 $\nu_2({
m OH})$  les vibrations de valence des groupements OH de l'ion tartrique non deutéré. Ces dernières correspondent aux bandes les plus fortes de cette région.

0X	7340 faible	inexistant 7080 faible	6877 très intense 6874 faible	inexistant inexistant
OZ	7340 faible $3\nu_1(OD)$	7080 très faible $3\nu_2(\mathrm{OD})$	6874 faible 2 14 (OH)	$6494$ intense $2\nu_2$ (OH)
0X	6398 faible	6322 faible	inexistant	5923 faible
OY		inexistant	5967 intense	inexistant
0Z	inexistant	inexistant	5965 intense	inexistant
	(CD) يرد 3	$3\nu_2(CD)$	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	$\nu_1(\mathrm{OH}) + \nu_2(\mathrm{OD})$
OX	inexistant	inexistant	5761 très intense	563o faible
OY	5862 très intense	inexistant	5766 intense	563o intense
OZ	5877 intense .	5825 faible	inexistant	inexistant
	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	$\nu_1(\mathrm{OD}) + \nu_2(\mathrm{OH})$	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$

On remarque ainsi l'existence de bandes correspondant à l'ion tartrique « demi lourd » qui se traduisent par les combinaisons  $\nu_4(\mathrm{OH}) + \nu_2(\mathrm{OD})$  et  $\nu_4(\mathrm{OD}) + \nu_2(\mathrm{OH})$ .

Étude de l'anharmonicité des vibrations des groupements oxhydriles. — La connaissance de  $6877:2\nu_4(\mathrm{OH})$  et  $3520:\nu_4(\mathrm{OH})$ -anharmonicité mesurée  $82\,\mathrm{cm}^{-4}$  conduit à une constante d'anharmonicité  $x=2,33\,\%$ . On en déduit l'énergie de dissociation D par la formule  $x=h\nu/4\mathrm{D}$ , soit D=37800 cm<sup>-4</sup>=108 kc, contre le nombre de 110 kc donné par les tables pour la liaison OH.

De même, à partir de  $2v_2(OH) = 6494$  cm<sup>-1</sup> et en conservant x = 2,33 %, on déduit :  $v_2(OH) = 3322$  cm<sup>-1</sup>.

La formule précédente, avec  $D = 37800 \text{ cm}^{-1}$  et  $3\nu_1(OD) = 7340 \text{ cm}^{-1}$ , fournit : x = 1,67% et conduit à  $\nu_1(OD) = 2531 \text{ cm}^{-1}$ , ou encore, avec  $3\nu_2(OD) = 7080 \text{ cm}^{-1}$ , on trouve x = 1,53% et  $\nu_2(OD) = 2431 \text{ cm}^{-1}$ .

Les combinaisons calculées :

$$\nu_1(OH) + \nu_2(OD) = 3520 + 2431 = 5951 \text{ cm}^{-1},$$
  
 $\nu_2(OH) + \nu_1(OD) = 3322 + 2531 = 5853 \text{ cm}^{-1}$ 

font apparaître, avec les bandes mesurées à 5 923 cm<sup>-1</sup> (spectre OX) et 5 825 cm<sup>-1</sup> (spectre OZ), une anharmonicité de 28 cm<sup>-1</sup> dans les deux cas.

Orientation des vibrations. —  $2\nu_4(OH)$  et  $\nu_4(OH) + \nu_2(OD)$ , d'une part,  $2\nu_2(OH)$  et  $\nu_2(OH) + \nu_4(OD)$ , d'autre part, possèdent la même polarisation, respectivement x et z. Comme on pouvait le prévoir, les vibrations OH déterminent la polarisation.

- (\*) Séance du 16 février 1959.
- (1) J. LECOMTE, Revue d'Optique, 34, nº 1, 1955, p. 22.
- (2) M. P. Bernard, Comptes rendus, 242, 1956, p. 1012.
- (3) A. N. Baker et D. S. Webber, J. Chem. Phys., 27, 1957, p. 689.

RAYONS X. — Nouvelle étude du spectre L du germanium. Note (\*) de M<sup>nie</sup> Annie Lucasson-Lemasson, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude du spectre d'absorption L du germanium a été reprise en vue de déterminer les positions de la discontinuité d'absorption  $L_{\rm I}$  et des structures d'absorption correspondantes aux discontinuités  $L_{\rm II}$  et  $L_{\rm III}$ .

Dans une Note antérieure (¹), j'ai décrit les discontinuités d'absorption  $L_{II}$  et  $L_{III}$  du germanium et j'ai déterminé leurs longueurs d'onde ( $L_{II} = 9.923~\text{Å}$ ,  $L_{III} = 10.187~\text{Å}$ ). J'avais utilisé, sur le spectrographe à focalisation sous vide de  $M^{\text{le}}$  Y. Cauchois (²), un cristal analyseur de gypse. Ce dispositif donne, sur une plaque tangente au cylindre de focalisation, dans la région  $L_{III}$  du germanium, une dispersion de  $45.10^{-3}~\text{Å/mm}$ , soit 5.3~eV/mm. Pour préparer les écrans d'absorption, j'avais vaporisé sous vide sur une feuille support d'aluminium d'un micron d'épaisseur, une couche de germanium dont l'épaisseur fut évaluée par pesée à 1  $\mu$ . Tous les spectres obtenus présentaient du côté des petites longueurs d'onde par rapport à la discontinuité d'absorption une décroissance anormale de noircissement du cliché (visible sur la figure 1 b) dans la région où se situent les structures d'absorption. Les positions de celles-ci n'étaient pas mesurables. D'autre part, il ne m'avait pas été possible d'observer la discontinuité d'absorption  $L_{I}$  du germanium.

J'ai alors repris de nombreux spectres d'absorption en faisant varier systématiquement :

— l'épaisseur des écrans absorbants (entre 0,1 et 1 μ);

— la température du support (entre 20 et 400° C) lors de la préparation des écrans par évaporation thermique;

— le traitement thermique imposé à l'écran après sa réalisation.

La structure cristalline des écrans était contrôlée par des diagrammes de diffraction électronique d'échantillons d'épaisseur convenable préparés chacun dans les mêmes conditions que l'écran correspondant. J'ai vérifié que les dépôts de germanium vaporisés sur sel gemme donnent toujours initialement un diagramme de corps amorphe, constitué de trois halos correspondant aux espacements suivants :

$$d_1 = 3,37 \text{ Å}, \quad d_2 = 1,84 \text{ Å}, \quad d_3 = 1,19 \text{ A}.$$

Les résultats sont en accord avec des résultats antérieurs, par exemple avec ceux de J. J. Trillat (3). Je faisais alors recristalliser le germanium en le chauffant sous vide à 520° C. Le diagramme de diffraction électronique est celui du germanium cubique type diamant (a = 5,65 Å). Les anneaux sont fins, et correspondent à des distances réticulaires qui

diffèrent sensiblement des espacements précédents. Pour pouvoir effectuer ces recuits, il n'est pas possible d'utiliser les mêmes feuilles support en aluminium que dans les expériences précitées (¹). En effet, au contact direct du germanium, il se forme un eutectique qui fond à 423° C. Les supports d'aluminium étaient donc, au préalable, recouverts par vaporisation sous vide d'une couche de béryllium de 0,5 µ d'épaisseur avant de

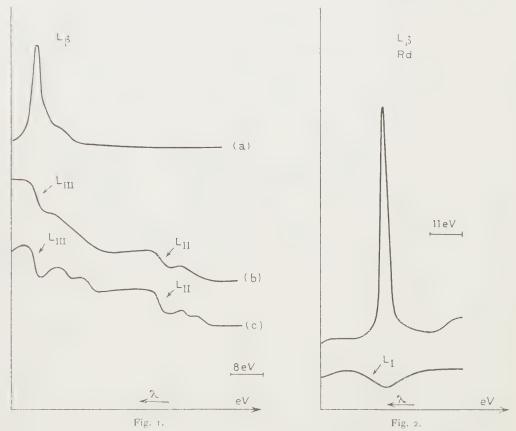


Fig. 1. — Courbes microphotométriques des spectres d'émission et d'absorption L du germanium.

a. germanium cristallisé, émission  $\mathbf{L}_{\beta}$ ;

b. germanium amorphe c. germanium cristallisé absorption L.

recevoir leur dépôt de germanium. La fragilité des écrans rend difficile cette suite d'opérations. Lorsque le germanium est recristallisé et refroidi lentement, les spectres d'absorption montrent nettement, à la place de la région de noircissement anormal signalée précédemment, des structures d'absorption (fig. 1 c). Les distances des structures d'absorption correspondante sont réunies dans un tableau ci-dessous. Les figures 1 b et 1 c donnent l'allure de courbes dessinées à partir de microphotogrammes

originaux de spectres d'absorption obtenus avec un écran de germanium respectivement avant et après recristallisation.

Distances en électrons-volts entre la discontinuité  $L_{\rm HI}$  ou  $L_{\rm H}$  et les structures correspondantes.

L'incertitude probable est de 0,5 eV.

		Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
L <sub>111</sub>							
L <sub>11</sub>	0	т,6	5,6	_	-	13,5	18

D'autre part, j'ai pu mesurer la position de la discontinuité d'absorption  $L_{\rm I}$  du germanium. Celle-ci est difficile à observer, car le choix de la tension d'excitation du rayonnement continu et de l'épaisseur optimum de l'écran absorbant se montre assez critique. L'épaisseur convenable de l'écran absorbant à été déterminée par des essais systématiques : elle est d'environ 0,3  $\mu$  dans les conditions de mes expériences. La figure 2 représente une courbe déduite d'un microphotogramme correspondant à un cliché. On remarque, en particulier, que la discontinuité forme le bord de grande longueur d'onde d'une large raie blanche (maximum d'absorption). Une raie blanche a aussi été trouvée sur les spectres d'absorption K du germanium et mesurée au laboratoire par H. Hulubei et Y. Cauchois (\*). Les raies de référence qui ont servi à la détermination de la longueur d'onde de la discontinuité  $L_{\rm I}$  sont les raies  $L_{\alpha}$  et  $L_{\beta}$  du rhodium en deuxième ordre. Les résultats de ces mesures sont reportés ci-dessous.

$$\lambda = 8,773 \text{ Å}.$$

Largeur de la discontinuité : 2,0  $\pm$  0,2 eV; Distance de la raie blanche à  $L_{\rm I}$  : 4,2  $\pm$  0,2 eV.

- (\*) Séance du 16 février 1959.
- (1) Comptes rendus, 242, 1956, p. 3059.
- (2) J. Phys. Rad., 6, 1945, p. 89.
- (3) Le Vide, nº 64, 1956, p. 190.
- (4) Comptes rendus, 211, 1940, p. 316.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — Périodes des nivéaux excités du gadolinium 155. Note(\*) de M. Michel Vergnes, présentée par M. Francis Perrin.

Les niveaux excités du gadolinium 155 ont été étudiés. Les photons de 86,5 et 105,4 keV désexcitent deux niveaux de 86,5 et 105,4 keV dont j'ai pu mesurer les périodes :  $T_{1/2}(86,5) = 5 \pm 1.10^{-9}$  sec et  $T_{1/2}(105,4) \leq 1,2.10^{-9}$  sec. La mesure des coefficients de conversion montre que les deux photons sont de nature  $E_1$ .

La désintégration  $^{133}_{63}$  Eu  $\rightarrow ^{135}_{64}$  Gd a déjà fait l'objet de plusieurs études (¹) à (¬). Les plus récentes (°) et (¬) aboutissent, en bon accord, au schéma de niveaux donné figure 1, le seul point douteux étant l'ordre d'émission des deux photons de la cascade : 86,5 - 18,9 keV. La nature dipolaire électrique des photons de 86,5 et 105,4 keV paraît bien établie : (¹), (¬), (¬). Le spin mesuré de  $^{153}_{64}$  Gd est 3/2 (°); les deux premiers niveaux de rotation de spins 5/2 et 7/2 (60 et 145 keV) ont été obtenus par excitation coulombienne (°).

Cette étude a été entreprise en vue de préciser l'énergie du premier niveau d'excitation intrinsèque (18,9 ou 86,5 keV) et de mesurer les périodes des niveaux excités.

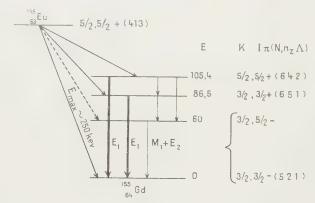


Fig. 1. — N,  $N_z$ ,  $\Lambda$  sont les nombres quantiques asymptotiques (10).

Les sources ont été obtenues en irradiant 20 mg d'oxyde de samarium (Johnson-Matthey) pendant un mois à la pile  $P_2$  de Saclay. <sup>155</sup><sub>63</sub>Eu (période : 1,7 an) était produit par la réaction :

$$_{^{0.7}_{0.2}}^{1.75} {
m Sm} = n \rightarrow _{^{0.7}_{0.2}}^{1.75} {
m Sm} \; (\sim 25 \; {
m mn}) \rightarrow _{^{0.3}_{0.3}}^{1.75} {
m Eu}.$$

 $^{153}_{62}\mathrm{Sm}\,(47~\mathrm{h})$  étant également produit ( $\sim$  200 mc), il a fallu attendre un mois avant de tenter une séparation chromatographique. Celle-ci, effectuée par M. Lederer au laboratoire d'Arcueil, a fourni une source contenant peu de matière, ce qui était nécessaire pour effectuer des coı̈ncidences  $\beta-\gamma$  (énergie maximum des  $\beta\sim$  150 keV.

On voit sur le spectre  $\beta$  (fig. 2) les raies de conversion K de photons de 86,5, 105,4 et 122 keV (cette dernière raie étant due à la présence de  $^{152+154}$ Eu). On peut mesurer  $e_{\rm K}(105,4)/e_{\rm K}(86,5)<0,9$ ). [On obtient seulement une limite supérieure car la raie  $e_{\rm L}(60)$  est confondue avec la raie  $e_{\rm K}(105,4)$ .]

Au compteur à scintillation, on détecte des photons de 42, 86, 106 et 120 keV. Compte tenu des différences d'efficacité et d'échappement, on a

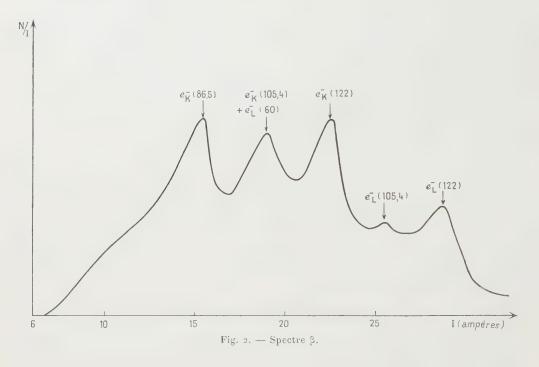
$$\frac{I_{\gamma}(105,4)}{I_{\gamma}(86,5)} = 0.65 \pm 0.05.$$

Les seules coïncidences γ-γ attribuables au <sup>153</sup><sub>64</sub>Gd sont produites par une cascade : 45-60 keV; les autres coïncidences étant dues à <sup>152+184</sup>Eu présent.

J'ai pu, grâce à une installation de coı̈ncidence « rapide-lente » déjà décrite (11) mesurer — en coı̈ncidence  $\beta$ - $\gamma$  — les périodes des niveaux excités :

$$\begin{split} &T_{\frac{1}{2}}(-86.5~\text{keV}) = 5 \pm \text{r. ro}^{-9}~\text{s}, \\ &T_{\frac{1}{2}}(\text{rob}, \text{f.keV}) = \text{r.} \text{2.10}^{-1}~\text{s}. \end{split}$$

Le fait que les périodes soient différentes montre que le photon de 86,5 keV désexcite un niveau de 85,5 keV (et non le niveau de 105,4 keV).



Pour un retard supérieur à 10<sup>-8</sup> s dans la voie  $\beta$ , nous n'observons en coïncidence que le photon de 86,5 keV et la raie  $X_{\kappa}$  due à sa conversion. Nous pouvons ainsi obtenir :  $\alpha_{\kappa}(86,5) = 0.4 \pm 0.1$ . Connaissant  $e_{\kappa}^{-}(105,4)/(e_{\kappa}^{-}(86,5))$  et  $I_{\gamma}(105,4)/I_{\gamma}(86,5)$ , nous en déduisons  $\alpha_{\kappa}(105,4) < 0.75$ . Ainsi se trouve confirmé le fait que ces photons sont tous deux des dipôles électriques.

Si nous appelons facteur d'interdiction le rapport  $F = \tau_{\gamma}(\text{mesur\'e})/\tau_{\gamma}(W)$  [\tau.(W) étant la vie moyenne théorique calculée grâce la formule de Weisskopf], nous obtenons

$$F(86,5) = 2.8 \pm 0.8.10^{3}$$
 et  $F(105,4) < 2.7.10^{4}$ .

L'une au moins de ces deux transitions est donc « interdite » (comme d'ailleurs toutes les transitions E<sub>4</sub> connues dans la région des terres rares où le noyau présente une déformation permanente). Une formule pour la probabilité de

transition — tenant compte de la déformation du noyau — a été donnée par Nilsson (10). Soit  $\tau_{\gamma}(N)$  la vie moyenne ainsi calculée, nous pouvons définir un nouveau facteur d'interdiction :  $F_N = \tau_{\gamma}(\text{mesuré})/\tau_{\gamma}(N)$ .

On a

$$F_N(86,5) = 2 \pm 0.6$$
 et  $F_N(105,4) \le 7.5$ .

Cette théorie semble donc rendre compte correctement des résultats expérimentaux.

- (\*) Séance du 16 février 1959.
- (1) J. A. Marinsky, L. E. Glendenin et F. Metzger, M. I. T., NP., 1727, 1949.
- (2) W. C. RUTLEDGE, J. M. CORK et S. B. BURSON, Phys. Rev., 86, 1952, p. 775.
- (3) M. R. LEE et R. KATZ, Phys. Rev., 93, 1954, p. 155.
- (\*) E. L. CHURCH, Phys. Rev., 95, 1954, p. 626.
- (5) V. S. Dubey, C. E. Mandeville et M. A. Rothman, Phys. Rev., 103, 1956, p. 1430.
- (5) J. O. JULIANO, PH. D THESIS, U. C. R. L., 3733, 1957.
- (7) F. Boehm et E. N. Hatch, B. A. P. S., 2, nº 4, 1957, p. 231 (et Communication privée).
- (8) F. A. Jenkins et D. R. Speck, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 973; D. R. Speck; *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 1725; W. Low, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1309.
- (\*) N. P. HEYDENBURG et G. M. TEMMER, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 983; E. M. BERNSTEIN et H. W. LEWIS, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1524.
  - (10) S. G. Nilsson, Dan. Mat. Fys. Medd., 29, no 16, 1955.
  - (11) M. VERGNES, J. Phys. Rad., 18, 1957, p. 579.

CHIMIE PHYSIQUE. — Contribution à l'étude des ammoniacates de chlorure d'argent. Note de MM. Pierre Barret, Rodolphe de Hartoulari et Bernard Monneret, présentée par M. Gustave Ribaud.

En appliquant la méthode de Centnerszwer et Andrussov modifiée par R. Caillat, à l'étude de l'équilibre de dissociation de l'échantillon d'un ammoniacate de chlorure d'argent suspendu dans une balance à hélice de quartz, nous avons démontré l'existence d'un faux équilibre, très voisin de la courbe de dissociation de AgCl, NH<sub>3</sub> qui a été établie avec certitude.

Parmi les composés d'addition de molécules polaires sur les sels métalliques, les ammoniacates offrent un champ d'application particulièrement intéressant pour l'étude cinétique des réactions solide-gaz par les méthodes que nous avons préconisées (¹).

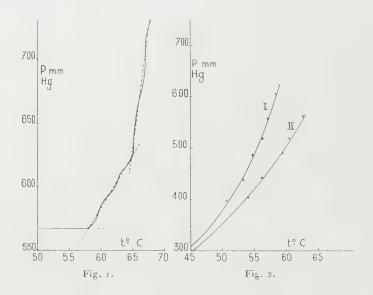
Toutefois, malgré les très nombreuses études qui ont été consacrées à ces équilibres (2), d'importantes divergences subsistent entre les résultats des différents auteurs.

Dans le cas notamment des ammoniacates de chlorure d'argent, l'équilibre de dissociation du composé le moins riche en ammoniac est attribué selon les auteurs à AgCl, 1,5 NH<sub>3</sub> (3) ou à AgCl, NH<sub>3</sub> (4); de plus, dans

le domaine de température de 45 à 65° C, spécialement exploré, les valeurs des tensions de dissociation ne sont pas établies avec certitude.

Nos recherches expérimentales ont été faites en trois étapes :

L'étude des équilibres a été reprise par la méthode de Centnerszwer et Andrussov (5) modifiée par R. Caillat (6). Dans cette méthode, l'échantillon est soumis à une élévation linéaire de température en fonction du temps sous une pression donnée du gaz de décomposition. Lorsque la température atteint la valeur de l'équilibre, cette pression varie brusquement par suite de la décomposition commençante du corps.



Nous avons apporté quelques perfectionnements au dispositif de R. Caillat, en réalisant l'enregistrement graphique simultané de la montée de la température et de la variation de pression (manomètre à mercure thermostatisé à résistance de platine).

2º L'analyse thermogravimétrique des composés étudiés a été faite en palier et en montée linéaire de température, sous pression d'ammoniac contrôlée, dans notre thermobalance enregistreuse à hélice de quartz (7).

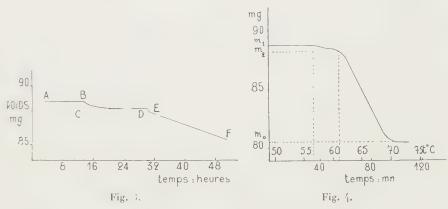
3º La synthèse de ces deux méthodes a été réalisée en adaptant directement la méthode de Centnerszwer, Andrussov-Caillat, à l'étude des équilibres de dissociation de l'échantillon maintenu dans une balance à hélice de quartz de charge utile 1,5 g, et de forme spécialement étudiée.

Les résultats obtenus sont les suivants :

a. La première méthode a permis de déceler deux accidents successifs dans la courbe de pression en fonction de la température (fig. 1), les points obtenus à partir de pressions initiales variées se plaçant sur deux courbes rapprochées (I et II) du diagramme (P, t) (fig. 2). La correspondance,

pour les valeurs de la courbe I, entre la variation d'enthalpie tirée de l'équation Log P = f(I/T) et les résultats des différents auteurs attribués selon le cas à AgCl,  $\text{I,5 NH}_3$  ou à AgCl,  $\text{NH}_3$  est assez satisfaisante. Dans le domaine de températures étudié, nous obtenons  $\Delta H = -\text{Io,5 kcal.mole}^{-1}$ . la moyenne des valeurs obtenues par Biltz et Stollenwerk (6) étant  $\Delta H = -\text{II,I kcal.mole}^{-1}$ .

Par contre, l'existence de la courbe II ne paraît pas avoir été signalée. b. La nature exacte de ces courbes a été établie en mettant en œuvre la seconde méthode et en exerçant un contrôle supplémentaire à l'aide de la troisième : 1. A température constante :  $t=58^{\circ}$  C  $\pm$  0°,1, et sous une pression d'ammoniac nettement supérieure à la pression d'équilibre : P=726 mm Hg, la réaction d'addition de l'ammoniac sur AgCl anhydre se traduit par une variation de masse  $(m-m_0)/m_0=11,6/100$  correspondant exactement à la formation de l'ammoniacate AgCl, NH<sub>3</sub> et non pas AgCl, 1,5 NH<sub>3</sub>.



2. A la même température, un abaissement progressif de la pression permet de situer le début de la décomposition à  $P_0 = 560$  mm Hg, c'està-dire pour le point correspondant de la courbe I (fig. 3, point B).

3. Si l'on fixe alors la pression à une valeur  $P_1 = 520$  mm Hg, située à la même température entre la courbe I et la courbe II (fig. 2), la décomposition se poursuit mais la masse de l'échantillon tend presque aussitôt vers un palier CD et la réaction s'arrête après le départ d'un faible pourcentage d'ammoniac : 7.5%.

4. En amenant la pression à une valeur P<sub>2</sub> légèrement inférieure au point correspondant de la courbe II, toujours pour la même température, on provoque une reprise de la dissociation (fig. 3, DE) avec une vitesse notable et croissante.

5. Si l'on interrompt cet amorçage après quelques minutes et qu'on ramène la pression à la valeur P<sub>1</sub>, on n'observe pas, comme on aurait pu s'y attendre si la courbe II avait été un véritable équilibre, une recombi-

naison de l'ammoniac. Au contraire, la décomposition se poursuit avec une vitesse représentée par la pente du segment EF. Ce phénomène est parfaitement reproductible, mais l'absence complète de réversibilité traduit l'existence d'un faux équilibre sans doute d'origine cinétique.

Ces résultats sont confirmés par une analyse thermogravimétrique de AgCl, NH<sub>3</sub>, en montée linéaire de température réalisée dans la balance à hélice de quartz, sous une pression d'ammoniac de 515 mm Hg, et, à partir d'une température de 51°,5, la courbe enregistrée (fig. 4) décèle un premier palier, et l'amorce d'un second, le rapport des ordonnées de ces paliers étant bien de l'ordre de  $(m_2 - m_0)/(m_1 - m_0) = 92,5 \%$ ; on constate aussi un accord satisfaisant entre les températures  $t_1$  et  $t_2$ , et les points des courbes I et II (fig. 2) correspondant à la même pression.

Par contre, les courbes de recombinaison en palier de température, même sous une pression très peu supérieure à la pression d'équilibre de AgCl, NH<sub>3</sub> ne permettent pas de déceler d'accident en rapport avec la courbe II.

En conclusion, nous avons confirmé l'existence de l'ammoniacate AgCl, NH<sub>3</sub> et les valeurs des propriétés thermodynamiques qui s'y rattachent, et mis en évidence l'existence d'un faux équilibre lorsque l'échantillon est partiellement décomposé (AgCl, 92,5 % NH<sub>3</sub>); l'origine de ce faux équilibre sera examiné dans une publication ultérieure.

(1) P. Barret et R. Perret, Bull. Soc. Chim. Fr., 1957, p. 1459.

(2) Publication en cours (Bull. Soc. Chim. Fr.).

- (3) M. ISAMBERT, Ann. Éc. Norm. Sup., 1868, p. 5-130.
- (1) W. BILTZ et W. STOLLENWERK, Z. anorg. Chem., 1920, p. 114-174.
- (5) M. Centnerszwer et L. Andrussow, Z. Phys. Chem., 1924, p. 11-79.
- (6) R. CAILLAT, Thèse Sc. Phys., Paris, 1945 (nº 2975).
- (7) P. Barret, Bull. Soc. Chim. Fr., 1958, p. 376.

TENSION SUPERFICIELLE. — Sur la rupture de la pellicule superficielle des liquides en rotation. Note (\*) de MM. Marius Borneas et Jean Băbuția, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans trois Notes antérieures (¹), (²), (³) un de nous a signalé l'apparition d'un effet d'augmentation de la tension superficielle des liquides mis en rotation. Dans quelques domaines plus restreints de température, l'augmentation disparaît pour l'une des substances, laissant même apparaître un abaissement (³). Les résultats obtenus jusqu'ici sur cet effet rotocinétique dans diverses conditions de température ont été quasi qualitatifs, à cause du dispositif expérimental insuffisant. Pour effectuer des recherches précises, il faut mesurer la température à des intervalles

de temps les plus courts possibles et exactement au moment de la rupture de la pellicule superficielle.

Dans ce but, l'appareil de mesure (thermomètre ou thermocouple) doit se trouver à chaque instant dans le liquide, près de l'anneau du tensiomètre Lecomte de Nouy. D'autre part se pose la question : quelle influence a la présence de cet appareil sur la rupture de la pellicule.

Dans la présente Note nous donnons les résultats obtenus en mesurant la force à la rupture des liquides en rotation, en comparaison avec ceux au repos, dans le cas où l'on pose dans la cuvette un cylindre vertical de verre de diamètre 0,5 cm. Le cylindre a été disposé dans les six positions suivantes : près de la paroi de la cuvette, à la distance 2r de l'anneau (r=0.84 cm étant le rayon de l'anneau), à la distance r de l'anneau, près de l'anneau, à l'intérieur de l'anneau très excentriquement, et au centre de l'anneau. La possibilité de placer le cylindre à l'intérieur de l'anneau a été assurée par une double suspension sur un bras en forme de fourche. Pour maintenir la température constante au cours des mesures, la cuvette avec le liquide a été entourée d'un réservoir à parois doubles, contenant de l'eau. La cuvette et le réservoir ont été mis en rotation avec la fréquence voulue.

Les tableaux suivants contiennent les angles à la rupture (avec des erreurs de 0,17 %) dans les cas divers. La notation 1 correspond au cas sans cylindre et 2 à 7 aux cas où le cylindre est placé dans les positions énumérées ci-dessus, dans le même ordre.

			Alco	ool éthylique			
En repos	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
	70°30′	70° 30′	70° 30′	70° 30′	70° 42′	69° 39′	70° 30′
	72 18	70° 06	69_18	64 33	63 39	63–39	72 15
				Benzène.			
En repos	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
	85° 50′	85° 36′	85° 36′	85° 36′	86° o3′	85° 16′	85°47'
	86 30	86° 04	85′ 41	85° 24	85 12	85° 00	86 30
				Tolučne.			
En repos	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
	84°42′	84° 36′	84° 21'	84° 24′	84°51′	84° 18′	84° 42′
	84 57	87 39	87 05	85 11	84°03	85° 03	87 57
			A	cide lactique	e.		
En repos	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
	122°47'	123° 09′	123° 09′	123° 09'	123° 24′	121° 03'	132° 43'
	124'46	134 35	124 30	12'  30	123–58	121 00	134-47

De l'examen de ces tableaux nous pouvons tirer les observations importantes suivantes :

1° La présence, toute proche, du cylindre à l'extérieur de l'anneau a comme résultat une augmentation de l'angle à la rupture au repos, et au contraire, une diminution en rotation;

2° La présence du cylindre à l'intérieur de l'anneau, très excentriquement, a comme résultat une diminution de l'angle à la rupture, en

repos et aussi en rotation;

3° Entre les valeurs mesurées sans cylindre et celles mesurées avec le cylindre au centre de l'anneau, n'existent pas de différences supérieures aux erreurs expérimentales. Par suite, les déterminations sur l'effet rotocinétique en relation avec la température, peuvent être faites simplement — au moins pour quelques liquides —, par le placement de l'appareil de mesure au centre d'un anneau d'un diamètre égal ou bien plus grand que celui indiqué ci-dessus.

L'étude du phénomène dans ces conditions forme l'objet des recherches futures.

(\*) Séance du 16 février 1959.

- (1) M. Borneas et E. Kalman, Comptes rendus, 245, 1957, p. 1710.
- (2) M. Borneas et E. Kalman, Comptes rendus, 246, 1958, p. 944.
- (3) M. Borneas et E. Kalman. Comptes rendus, 246, 1958, p. 2256.

(Institut polytechnique de Timisoara.)

ÉLECTROCAPILLARITÉ. — Cinématographie d'une électrode à goutte de mercure portée à un potentiel rapidement variable. Étude de la courbe électrocapillaire parcourue en 0,025 s. Note (\*) de M<sup>me</sup> Denise Laforgue-Kantzer, présentée par M. Paul Pascal.

La cinématographie très rapide d'une électrode à goutte confirme nos prévisions antérieures; de plus elle met en évidence, en courant alternatif, un déplacement du maximum électrocapillaire en fonction de l'âge de la goutte.

Nous avons signalé (¹) que l'application d'une tension alternative (seule ou superposée à une tension continue) à une électrode à goutte pouvait largement modifier la période d'égouttage (du jet à une goutte toutes les 8 s dans l'exemple cité) par suite essentiellement de la variation de tension interfaciale  $\sigma$  en fonction du potentiel. En admettant une courbe électrocapillaire parabolique, et une tension sinusoïdale de période T, nous prévoyions des vibrations périodiques de la colonne du réservoir de période T et T/2, et des fluctuations du poids des gouttes. Nous proposions une équation approchée de la courbe oscillographique V(t).

Ces prévisions ont été confirmées et précisées en filmant à grande vitesse (²) (440 images par seconde) la formation d'une goutte de mercure pur à l'extrémité inférieure d'un capillaire de verre dans différents électrolytes. La goutte est polarisée alternativement. La tension aux bornes de la cellule électrolytique est relevée en fonction du temps sur l'écran d'un oscillographe cathodique et filmée au 1/24° de seconde par une deuxième caméra.

Les premiers résultats publiés ici sont tous relatifs à une même série d'expériences : source de tension, 15 V; tension efficace maximum aux bornes de la cellule 500 mV; courant, maintenu sinusoïdal, de fréquence, 40 c/s; électrolyte support seul, sans autre cation que le mercure provenant de la corrosion des électrodes : SO<sub>1</sub>H<sub>2</sub> N. Vie moyenne d'une goutte, 3,5 s.

La goutte est soumise à des pulsations. Deux images prises à 0,0022 s d'intervalle ne sont pas superposables (fig. 1).

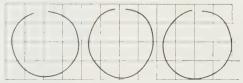


Fig. 1. — Exemple de trois images successives de la goutte (au 1/440° de seconde).

A chaque instant, l'équation statique de la goutte donne au point le plus bas A situé à la distance z de l'orifice :  $mgz = 2\,\sigma/r$ , si l'on assimile par raison de symétrie axiale, les deux rayons de courbure principaux en A :  $R_1 = R_2 = r$ ; et si mg est le poids de la goutte; on vérifie sur la projection que l'aire de la section reste pratiquement constante pendant  $1/40^\circ$  de seconde, et l'on en déduit que la variation de mg peut être négligée en première approximation. Sur cette projection on mesure z(t) et r(t) (au facteur de grandissement près). On en déduit aisément la courbe :  $\sigma(t) = (mg/2) rz = Krz(fig. 2)$  dont l'allure est caractéristique dès que la goutte est formée.

La courbe oscillographique (fig. 3) donne la différence de potentiel V(t) entre l'extrémité supérieure du capillaire et la grande électrode constituée par le mercure tombé au fond de la cuve. Cette dernière électrode est pratiquement impolarisable et fonctionne comme une électrode réversible au sulfate de mercure, de concentration faible. Pratiquement V(t) est donc le potentiel E de la petite électrode, rapporté à la grande, diminué de la chute ohmique :  $V = E - \varphi i_0 \sin \omega t$ .

En première approximation, on négligera cette chute ohmique (toujours inférieure à 30 mV, la sensibilité utilisée de l'oscillographe étant de 300 mV eff/cm) pour la reprendre en compte ensuite.

La courbe  $\sigma(V)$  (fig. 4), tracée à partir de  $\sigma(t)$  et V(t) est donc analogue

à la courbe électrocapillaire. La coıncidence exacte à choisir entre les phases est ajustée de manière univoque : 1° par l'analogie avec l'approximation d'une courbe électrocapillaire parabolique et d'une tension sinu-

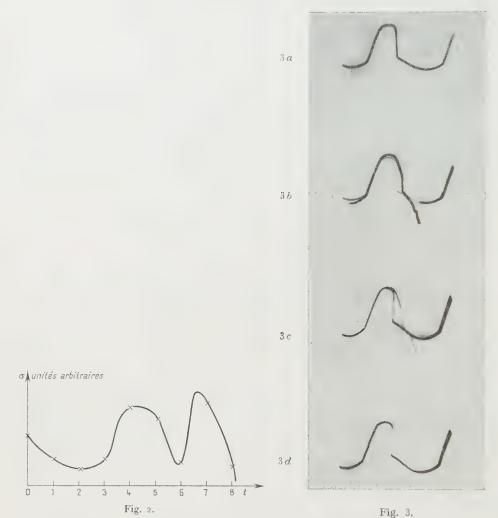


Fig. 2. —  $\sigma(t)$ : Allure d'une courbe  $\sigma(t)$  pendant un cycle de 1/40° de seconde. Fig. 3. — V(t): 3  $\alpha$ , goutte à son maximum; 3 b, 3 c, perturbations dues à la chute et à la naissance de la goutte suivante; 3 d, début d'une nouvelle goutte. Le maximum électrocapillaire correspond sensiblement au point d'inflexion de la partie négative de la courbe V(t).

soïdale; 2° par la condition que  $\sigma(V)$  soit reproductible dans le sens anodique et cathodique.

La courbe  $\sigma(V)$  s'écarte notablement d'une parabole. Sa dérivée changée de signe qui donne, en admettant que la composition du système reste constante (3), la variation de la charge superficielle en fonction du potentiel

présente une valeur maximum dans la région des potentiels positifs. Quant à la dérivée seconde, elle reproduit l'allure connue des courbes expérimentales capacité/potentiel.

Lorsque la goutte vieillit, on constate un déplacement progressif du maximum électrocapillaire jusqu'à une valeur voisine du potentiel d'équilibre du mercure dans la solution. C'est précisément au moment où les deux électrodes sont au même potentiel, pour le maximum de tension interfaciale, et un changement brusque du gradient de V(t), qu'a lieu la rupture et la chute de la goutte.

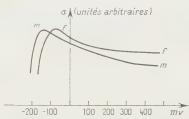


Fig. 4. —  $\sigma(V)$ : Positions moyenne et finale de la courbe électrocapillaire (m et f).

On suit aisément sur le film V(t) le déplacement continu du maximum électrocapillaire. La prise en compte de la chute ohmique due uniquement à la variation géométrique de la goutte irait en sens inverse. C'est donc l'impédance de la couche double qui entre en jeu. Simultanément la goutte se comporte comme un redresseur de tension. On assiste à un garnissage progressif de la goutte, chaque alternance du courant étant insuffisante pour éliminer les ions accumulés pendant l'alternance précédente.

La méthode nouvelle utilisée permet le tracé des variations très rapides de tension interfaciale. L'allure des courbes de capacité et de charge superficielle déduites mathématiquement de la courbe électrocapillaire expérimentale est analogue à celle des courbes expérimentales de la littérature. On montre que le maximum électrocapillaire se déplace au cours de la vie d'une même goutte, ce qui permettra de relier directement la forme des courbes de polarographie oscillographique aux données électrocapillaires et de comprendre les perturbations énormes de l'égouttage et leur hérédité, les ions adsorbés modifiant la valeur de la tension interfaciale à un potentiel donné. On comprend aussi comment la décharge d'ions a pour effet apparent de régulariser le débit du mercure, l'adsorption devenant plus difficile (4).

(\*) Séance du 9 février 1959.

(1) D. LAFORGUE-KANTZER, Ann. Fac. Sc. Saïgon, 1957, p. 19-25.

(2) Ce film a été réalisé grâce au Conseil supérieur de la Recherche scientifique.

(3) Voir, par exemple, Parsons in Modern Aspects of Electrochemistry, Butterworths scient publ. London, 1954, p. 103-179.

(4) D. LAFORGUE-KANTZER, résultats non publiés.

(Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., Bellevue.)

ÉLECTROCHIMIE. — Évolution des courbes de polarisation d'électrodes monocristallines de zinc en fonction de leur orientation cristallographique. Note (\*) de M<sup>ne</sup> Antoinette Hamelin, présentée par M. Georges Chaudron.

On étudie les courbes de polarisation cathodique d'électrodes monocristallines de zinc présentant des orientations cristallographiques diverses. Pour une densité de courant donnée, on constate que la surtension est d'autant plus élevée que le plan étudié est plus proche du plan de base (0001).

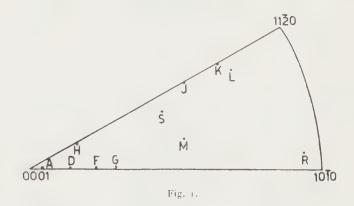
Le potentiel d'une électrode de zinc plongeant dans une solution d'un sel de ce métal est lié à la densité de courant par une formule classique qui met en jeu deux types de facteurs (¹) : ceux qui dépendent de la solution et ceux qui caractérisent la surface de l'électrode. Parmi ces derniers, l'orientation cristalline devrait, si l'on se réfère aux idées admises actuellement en électrochimie, jouer un rôle particulièrement important.

Certains auteurs (²), (³), (⁴), (⁵) ont effectivement noté une certaine variation des caractéristiques des courbes de polarisation en étudiant des surfaces correspondant aux plans d'indices simples. Mais jusqu'à présent aucune loi expérimentale ne semble avoir pu être dégagée de ces mesures.

Le présent travail a été effectué en imposant à une électrode de zinc placée à la cathode une densité de courant donnée et en mesurant corrélativement son potentiel par rapport à une électrode de référence constituée par une plaque du même métal non soumise à polarisation. La densité de courant est imposée grâce à un dispositif potentiométrique à variation automatique synchronisé avec des dispositifs d'enregistrement, d'une part des intensités, d'autre part des potentiels. La vitesse de variation de la densité de courant est assez faible pour qu'on puisse considérer avec une bonne approximation que les courbes de polarisation obtenues à partir de ces mesures correspondent au régime stationnaire.

Les cathodes sont constituées par de petites surfaces planes monocristallines. Ces monocristaux de zinc sont préparés par solidification progressive à partir d'un germe monocristallin et leurs orientations déterminées par des diagrammes de Laue en retour; celles-ci sont reportées à ± 1° sur le triangle stéréographique de la figure 1. Les échantillons subissent un polissage mécanique soigné suivi d'un polissage chimique; nous avons, par diffraction électronique, vérifié que dans ces conditions les surfaces des électrodes sont restées monocristallines.

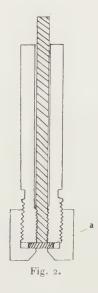
Ces électrodes, disposées dans un support schématiquement représenté sur la figure 2, plongent dans une solution de sulfate de zinc 2M, maintenue



à  $25^{\circ}$  C  $\pm$  0,1°; l'oxygène dissous est préalablement éliminé par un long barbotage d'azote et les mesures sont effectuées sous une surpression de 20 mm de ce gaz; nous avons vérifié que la correction de diffusion est alors négligeable.

Les courbes de polarisation obtenues sont représentées schématiquement à la figure 3.

La représentation en coordonnées semi-logarithmiques de la courbe de



polarisation permet de déterminer l'exposant du terme exponentiel de la formule qui exprime la densité de courant en fonction de la polarisation et en particulier la constante a pour chaque orientation, ainsi que la valeur du produit KM<sup>2+</sup> [voir (¹)]. Le tableau ci-dessous rassemble les principaux résultats.

	In KN	12+ au potentiel	
	ther	modynamique.	$\alpha$ .
١		— I	0,84
D			-
$F\ldots\ldots\ldots$		o,85	1,23
G		r , 55	2,50
И		-0.75	1,00
J		-0,76	1,80
K		-0.68	1,80
L		-o,63	1,86
R		-0.65	2,20
S		- 0,45	1,44

Les densités de courant étant exprimées en ampères par mètre carré.

Il apparaît donc nettement que la surtension considérée à densité de courant fixe, croît régulièrement lorsque le plan de la surface de l'élec-

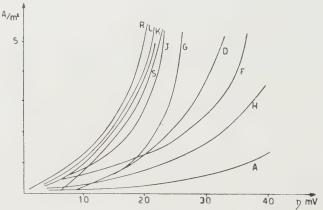


Fig. 3. — Ces lettres correspondent aux différentes orientations représentées par le triangle stéréographique de la figure 1.

trode se rapproche de l'hexagone de base (0001), si les densités de courant sont supérieures à 1,5 A/m<sup>2</sup>.

(\*) Séance du 16 février 1959.

(1) Voir, par exemple: M. Bonnemay et A. Hamelin, Comptes rendus, 222, 1945, p. 176.

$$\mathbf{I} = \mathbf{K} \mathbf{M}^{\gamma \dots} e^{\frac{a \mathbf{F} \gamma}{\gamma \mathbf{R} \mathbf{T}}},$$

K et  $\alpha$ , constantes qui dépendent de l'état superficiel;  $M^{\nu+}$ , activité de l'ion métal;  $\eta$ , surtension.

(2) R. PIONTELLI, U. BERTOCCI et C. TEMPLENIZZA, Rend. Ist. Lomb. Sc. Lett., 91, 1957, p. 347-354 et 378.

- (3) R. Piontelli, G. Poli et L. Paganini, Rend. Ist. Lomb. Sc. e Lett., 91, 1957, p. 355-370.
  - (4) N. S. Akhmetov et G. S. Vozdvizhenskii, Zhur. Priklad., 29, 1956, p. 1196-1202.
  - (5) R. Sroka et H. Fisher, Z. Electrochem., 60, 1956, p. 109-118.

(Laboratoire d'Électrolyse, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

ÉLECTROCHIMIE. — Utilisation de l'électrode à gouttes de mercure comme électrode de zéro : Application à l'étude du comportement des solutions de titane en présence d'eau oxygénée. Note (\*) de MM. Pierre Viallet et Jean Salvinien, présentée par M. Jacques Duclaux.

En 1954 D. Kern (¹) publiait une étude polarographique du couple (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) en solution aqueuse, dont l'originalité résultait de l'emploi de l'électrode à gouttes de mercure comme électrode de zéro. Les bases théoriques de ce travail ont été développées par Goto et Tachi (²) d'une part, Tamamushi et Tanaka de l'autre (³).

D'après ces auteurs, le potentiel du point d'intersection entre la courbe représentant le courant résiduel, et celle obtenue pour une solution contenant à la fois l'oxygène dissous et de l'eau oxygénée, est donné par la relation :

$$(t) \hspace{3cm} E_{\it l}\!=\!E^{\it 0}\!+\!\frac{RT}{2\,F}\,L\,\frac{[\,O_{\it 2}\,]\gamma_{O_{\it 1}}}{[\,H_{\it 2}\,O_{\it 2}\,]\gamma_{II_{\it 2}\,O_{\it 2}}}-\frac{RT}{F}\,pH. \label{eq:energy_energy}$$

Ce potentiel est celui pour lequel la réaction :

(2) 
$$H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + 2H^+ + 2e^-$$

ne progresse ni dans un sens ni dans l'autre.

D'après les auteurs cités précédemment, la relation (1) serait valable, même si la réaction (2) n'est pas réversible.

Les résultats de Kern sont en parfait accord avec la théorie. L'année suivante Kern ( $^4$ ) utilisait cette méthode pour étudier les solutions borate-eau oxygénée en mesurant le déplacement du potentiel  $E_i$  en fonction de la concentration en borate. Ce déplacement est donné par :

(3) 
$$\Delta E_{\it l}\!=\!o,\!o296\log\!\left(1+\frac{\left[\,B\,\right]}{K}\right)\!\cdot$$

Nous avons envisagé l'application de cette méthode à une nouvelle étude du comportement des solutions de titane en présence d'eau oxygénée (5).

En admettant que chaque ion caractérisant la solution réagit sur une

seule molécule d'eau oxygénée, nous avons été amené à distinguer deux cas fondamentaux :

- a. l'eau oxygénée réagit sur l'ion complexe du titane;
- b. l'eau oxygénée réagit sur le titane non encore complexé.

Ces deux cas se distinguent très nettement l'un de l'autre par le sens de la variation de  $E_i$  en fonction du pH ou de la concentration en agent complexant.

Cette distinction étant faite, il est possible de déterminer :

- le nombre de groupement (OH) lié au titane dans la solution étudiée;
- --- le nombre de groupements d'agent complexant;
- - la constante d'équilibre du complexe;
- · le degré de polymérisation du titane.

Nous avons ainsi étudié, dans une zone de pH comprise entre pH 7 et pH 11, le couple titane-eau oxygénée en milieu sulfurique, oxalique, citrique et tartrique. Les résultats encore incomplets en ce qui concerne les solutions concentrées en titane, feront l'objet de publications ultérieures.

- (\*) Séance du 16 février 1958.
- (1) Kern, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1954, p. 4208.
- (2) Goto et Tacii, Proc. of the Int. Polarog. Cong. in Prague, Part 1, p. 69.
- (3) TANAKA et TAMAMUSHI, Proc. of the Int. Polarog. Cong. in Prague, Part 1, p. 486.
- (4) KERN, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1955, p. 5458.
- (\*) M. E. Rumpf, Ann. Chim., II, 8, 1937, p. 456.

(Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences, Montpellier.)

MÉTALLOGRAPHIE. — Sur la polygonisation d'aluminiums de différentes puretés. Note (\*) de M. Jean Montuelle, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours de notre étude sur la préparation de monocristaux d'aluminium possédant des orientations fixées à l'avance, nous avons déjà eu l'occasion de déterminer les facteurs qui provoquent l'apparition du phénomène de polygonisation et cette structure s'oppose à la recristallisation sous forme de cristaux uniques de grandes dimensions (1).

Dans la méthode de préparation de monocristaux d'aluminium par écrouissage critique et recuit, il est possible d'effectuer ce traitement, soit dans un four possédant une zone de température uniforme « recuit statique », soit par translation de l'éprouvette dans un four présentant un important gradient thermique « recuit dynamique » (²). Le tableau suivant montre l'influence de la pureté de l'aluminium sur l'apparition

du phénomène de polygonisation et, par suite, sur la possibilité de préparation des cristaux uniques.

Nature de l'aluminium.	Recuit statique.	Recuit dynamique.
99,7 %	gros cristaux	cristaux uniques
99,99 %	~	petits cristaux polygonisés
99,999 % (zone fondue)	gros cristaux	petits cristaux polygonisés

Nous voyons qu'au-dessus d'une pureté de 99,99 %, la méthode des recuits dynamiques conduit toujours à l'obtention de cristaux polygonisés, ce qui explique l'échec de la technique de Burgers et Tiedema (3)



Fig. r. — Al 99,99. Monocristal polygonisé par trempe et recuit à 630°. (G. × 8).

pour la préparation de cristaux uniques d'aluminium d'orientations déterminées à l'avance. Un recuit statique, par contre, donne lieu à la recristallisation sous forme de gros cristaux, et ceci quelle que soit la pureté du métal. Toutefois, il faut remarquer que, si l'on utilise l'aluminium purifié par zone fondue, on devra laminer et préparer les éprouvettes à la température de l'azote liquide de façon à éviter la recristallisation prématurée du métal; on sait, en effet, que cet aluminium recristallise très rapidement à la température ambiante (¹). De plus, comme le déplacement des dislocations dans ce métal est extrêmement facile, il sera parfois possible d'observer la structure polygonisée si l'échantillon n'est pas placé sur une surface rigoureusement plane ou s'il existe un gradient de température, même minime, dans le four de recuit; cependant, cette sous-structure est toujours postérieure au développement des gros cristaux.

Bien entendu, tout cristal d'aluminium exempt de sous-structure, préparé par écrouissage critique et recuit statique, pourra être polygonisé ultérieurement par une légère déformation suivie d'un nouveau recuit. C'est ainsi que de Beaulieu (5) a montré que la sous-structure de polygonisation apparaît dans des cristaux uniques soumis à une trempe

à l'eau depuis 630°, et à un recuit à 630°. Mais la polygonisation peut également apparaître dans les cristaux uniques d'aluminium de titre au moins égal à 99,99 % soumis à des recuits dynamiques à 630° (°).

Il était intéressant de voir comment se présentait micrographiquement les sous-structures obtenues dans ces différentes techniques. Dans le cas de la trempe à l'eau suivie d'un recuit, les blocs de polygonisation ont des formes polyédriques et ne présentent pas d'orientation privilégiée (fig. 1); cette morphologie des sous-joints est liée au fait que les tensions de trempe sont réparties au hasard dans le cristal. Le recuit dynamique à 630°, par contre, provoque l'apparition d'une sous-structure possédant



Fig. 2. — Al 99,99. Monocristal polygonisé par recuit dynamique à 630°. Attaque par l'eau régale fluorée. ( $G \times 8$ .)

cette fois une orientation préférentielle : on constate que les parois où se rassemblent les dislocations se trouvent alignées perpendiculairement à l'axe de déplacement dans le four à gradient de température (fig. 2).

Nous avons également étudié la polygonisation qui se produit dans des monocristaux soumis à un écrouissage par allongement trop faible pour provoquer la recristallisation au cours d'un recuit prolongé à température élevée (7); ce mode de polygonisation donne toujours lieu à une sous-structure fine présentant des orientations privilégiées. La figure 3 présente, à titre d'exemple, une micrographie en fond noir obtenue sur un monocristal d'aluminium 99,995 %, d'orientation (111) [431] qui a été allongé de 4 % et longuement recuit à 630°: on constate une alternance régulière de zones à petits sous-grains et de zones constituées par des sous-grains beaucoup plus importants. Les régions à petits sous-grains correspondent aux zones dans lesquelles se sont produit des bandes de pliage au cours de la déformation. Nous nous proposons d'étudier dans le détail la morphologie de ce type de polygonisation en fonction de l'orien-

tation cristallographique des cristaux uniques dans lesquels il prend naissance.

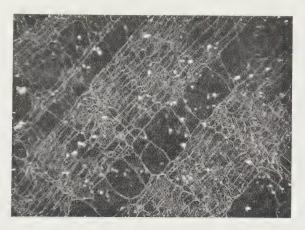


Fig. 3. — Monocristal d'aluminium à 99,995 %, polygonisé par allongement de 4 % suivi d'un recuit à 630°. Attaque de 10 h dans un réactif maintenu à 0° contenant les acides chlorhydrique, acétique et fluorhydrique. (G × 46.)

En conclusion, nous avons montré la diversité des formes, des orientations et des dimensions que peuvent prendre les sous-structures de polygonisation suivant les modes de déformation et de recuit adoptés pour en provoquer l'apparition.

(\*) Séance du 16 février 1959.

(1) J. Montuelle, Thèse, Paris, juin 1958.

(2) J. Montuelle, Symposium de Métallurgie spéciale, juin 1957; C. E. N. de Saclay, Presses Universitaires de France.

(3) T. J. TIEDEMA, Acta Cryst., 2, 1949, p. 261.

- (\*) Ph. Albert, O. Dimitrov et J. Le Hericy, Rev. Met., 54, 1957, p. 931.
- (5) DE BEAULIEU, J. TALBOT et G. CHAUDRON, Comptes rendus, 239, 1954, p. 270.
- (6) J. MONTUELLE, Comptes rendus, 241, 1955, p. 204.
- (7) J. Montuelle, Comptes rendus, 244, 1957, p. 2923.

(Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.)

POLAROGRAPHIE. — Étude polarographique des halogénures du type allylique. Le dibromo-1.3 cyclopentène-4 cis. Note (\*) de MM. Albert Kirrmann et François Tailly, présentée par M. Paul Pascal.

L'addition de brome au cyclopentadiène fournit des dérivés de structure allylique (1). On doit donc envisager des analogies de propriétés avec



C. R., 1959, 1er Semestre. (T. 248, No 8.)

le bromure d'allyle. Nous avons entrepris l'étude du plus stable de ces dibromures, le dibromo-1.3 cyclopentène-4, forme cis (DBC). Nous exposerons, dans la présente Note, son comportement polarographique.

On sait que le bromure d'allyle (²) fournit une vague de diffusion avec un potentiel de demi-vague voisin de  $E_{1/2} = -1$ , I V/SCE, dont l'intensité correspond à 2 F. Elle est précédée d'une vague cinétique faible avec  $E_{1/2} = -0$ , I V environ, dont on a pu montrer qu'elle était due à une formation préalable d'organo-mercurique au contact de la cathode.

Le DBC présente effectivement, dans le mélange eau-dioxanne à 50 %, une vague analogue à celle du bromure d'allyle. Les mesures sont rendues difficiles par une hydrolyse très rapide à 25°. Il faut descendre à 0° pour obtenir des valeurs assez précises, qu'on peut extrapoler au temps zéro. Son potentiel est voisin de — 1,1 V/SCE. La variation de l'intensité  $I_L$  en fonction de la hauteur de mercure indique que c'est une vague de diffusion. Quand on fait augmenter le pH,  $I_L$  est stable, mais —  $E_{1/2}$  croît.

L'intensité totale de la vague est voisine de  $4,4 \,\mu$  A/mmol. Si l'on admet un coefficient de diffusion calculé avec l'hypothèse d'une molécule sphérique, on trouve un nombre de Faraday n=4,1. Bien que cette valeur ne puisse être que grossièrement approchée, on doit en conclure que les deux atomes de brome sont réduits simultanément.

Par variation du solvant, on trouve la même anomalie que dans le bromure d'allyle : l'intensité augmente avec la proportion de dioxanne. En même temps,  $E_{1/2}$  devient plus négatif.

	Première vague.		Deuxième vague,		
pH.	$-E_{\frac{1}{2}}.$	$\frac{I_L}{C}$	$-\mathbf{E}_{\frac{1}{2}}$ .	$\frac{\mathrm{I}_{\mathrm{I}}}{\mathrm{C}}$ .	
3,22	0.08	_	1,063	-	
5,48	0,10	3,98	1,085	4,55	
7,15	0,15	3,95	1,105	4,30	
11,35	0,17	4,0	1,252	4,55	

Eau-dioxanne, 50 %; température,  $o^{\circ}$ ;  $m^{2/5} t^{1/6} = 1.05$ .

Le DBC présente également une première vague voisine de  $E_{1/2}$ =—o,1 V. Mais celle-ci se distingue très nettement de celle du bromure d'allyle. Son intensité est de 4  $\mu$ A, donc presque égale à l'intensité totale de la deuxième vague. Elle ne se comporte pas comme une vague cinétique, mais dépend de la diffusion. Enfin, la variation de  $E_{1/2}=f$  (pH) ne présente pas le minimum caractéristique de la prévague du bromure d'allyle. On doit donc se demander si l'action du mercure à l'électrode n'est pas de nature différente. On peut penser que le métal lui-même réduit rapidement et totalement le DBC en régénérant le cyclopentadiène et en formant du bromure mercurique. Effectivement, un essai avec  $HgBr_2$ 

dans le même milieu nous a donné une vague polarographique identique à la première vague du DBC. Les sels mercuriques, en général, sont réductibles dans cette même zone (³). Nous avons agité le DBC avec du mercure pendant quelques minutes au sein du milieu servant à la polarographie. Un polarogramme réalisé avec cette solution présente la première vague seule. La deuxième, caractéristique du DBC, a disparu. La même expérience d'action du mercure a été réalisée au sein du cyclohexane. Dans ce cas, il y a précipitation rapide de Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> et le filtrat présente le spectre ultraviolet du cyclopentadiène. L'interprétation de la première vague paraît donc bien établie.

La variation de  $I_L$  en fonction du temps pour la deuxième vague permet d'établir la cinétique de l'hydrolyse. Nous avons réalisé les mesures à différents pH. La vitesse est du premier ordre et pratiquement indépendante du milieu dans le domaine pH < 13. Elle est ensuite du deuxième ordre. On peut la représenter par l'expression suivante (temps en minutes, concentration C du dibromure en mole par litre, température  $o^{\circ}$ ):

$$V = 3.10^{-3} C + 23.10^{-3} C [Na OH].$$

Une vérification par dosage chimique du brome ionisé a confirmé que les deux atomes d'halogène sont hydrolysés simultanément.

- (\*) Séance du 16 février 1959.
- (1) G. YOUNG, H. K. HALL, SR. et S. WINSTEIN, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1956, p. 4338.
- (2) A. Kirrmann et M. Kleine-Peter, Bull. Soc. Chim. Fr., 1957, p. 894.
- (3) I. M. KOLTHOFF et C. S. MILLER, J. Amer. Chem. Soc., 63, 1941, p. 2732.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure.)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — Sur la dépolymérisation ultrasonore des solutions de macromolécules. Note de M. Pierre Renaud, présentée par M. Paul Pascal.

Les solutions pyridiques de polyméthacrylate de méthyle (plexiglas) soumises à l'ultrasonnation, en présence ou non d'un champ électrique additionnel, subissent une baisse de viscosité suivant une réaction d'ordre supérieur à un.

1. Appareillage. — L'émetteur d'ultrasons (U.S.) fonctionne avec une céramique d'un diamètre de 5 cm, qui donne une puissance de 1 hW, à la fréquence de 960 kc/s. La céramique est un disque plan immergé dans l'eau distillée d'une cuve cylindrique, dont la paroi externe est refroidie par un courant d'eau (¹). L'onde ultrasonore ascendante traverse une couche d'eau distillée épaisse d'une quinzaine de centimètres, au

sommet de laquelle se trouve immergée la partie inférieure de l'éprouvette de traitement. Cette dernière est en verre mince, d'un diamètre de 2,5 cm et d'une hauteur de 25 cm. Le fond de cette éprouvette est entouré d'un tronc de cône en verre, formant réflecteur, afin de concentrer sur elle tout le faisceau ultrasonore. Il en résulte que l'eau de la cuve y est stagnante et s'y échauffe ainsi que la solution traitée. Pour en assurer le refroidissement, une pompe à palettes fait circuler l'eau de la cuve entre la région du réflecteur et la région externe refroidie de la cuve. On arrive ainsi à limiter à 22° C la température des solutions traitées.

A mi-hauteur de l'éprouvette, donc vers 12 cm de son fond, sont picéinés, d'une part la partie supérieure du réflecteur, d'autre part la partie inférieure et femelle d'un bouchon rodé, de façon à maintenir la solution dans une certaine atmosphère. La partie mâle du rodage comprend dans son axe un tube qui s'enfonce jusqu'au fond de l'éprouvette de traitement, lorsque les deux rodages assurent une fermeture hermétique.

Par ce tube central on peut envoyer un gaz, tel que l'hydrogène, qui barbote dans la solution et en élimine l'oxygène destructeur de radicaux libres. A la base de ce tube central se trouvent fixées deux électrodes cylindriques de platine, concentriques et entre lesquelles peut régner un champ électrique radial horizontal, donc orthogonal au faisceau ultrasonore.

Pour mesurer la température et la viscosité de la solution le rodage mâle est retiré. La viscosité est mesurée au moyen d'un tube de Baume en Pyrex (796 G) dont la constante  $K = \eta/dt$  vaut 82.10<sup>-6</sup> et correspond à des durées d'écoulement T de plusieurs minutes. En raison de la finesse du capillaire, pour obtenir une aspiration rapide de la solution on recourt à une trompe à vide, par l'intermédiaire d'un réservoir de vide et d'un robinet à trois voies.

2. Expériences. — Les solutions contiennent 1% de « plexiglas », en atmosphère d'hydrogène sec, de façon que l'humidité ne flocule pas le « plexiglas ». Le volume traité est de 15 ml. Au champ U. S. peut être superposé un champ électrique horizontal, produit par une tension alternative d'amplitude 1600 V/cm, causant un courant d'intensité efficace I comprise entre 1 et 3 mA.

Les solutions sont traitées pendant t minutes, d'où une baisse de viscosité correspondant à une diminution du temps T (s) d'écoulement dans le capillaire. T est mesuré à 18° C. Ces durées tendent vers une valeur limite  $T_{\infty}$  lorsque t augmente indéfiniment, au-delà de 120 mn. Donc on considère les différences  $T - T_{\infty}$  et aussi les variations relatives  $(T_0 - T)/T_0$  qui donnent le taux de transformation à partir de l'état initial.

Des baisses de viscosité analogues ont été observées en présence d'acrylonitrile, qui ne se greffe donc pas sur le « plexiglas », comme on pourrait s'y attendre.

## 3. Tableaux de mesures :

 $3^{\circ} cas : I = 2 \text{ mA}, T_{\infty} = 177.$ 

			$T_0 - T$	
t.	T.	T <sub>0</sub> T.	$T_0$	$T - T_{\infty}$ .
0	370	0	0	193
6	264	106	0,286	187
12	231	139	0,375	54
24	208	162	0,437	31
48	198	172	0,465	21
78	184	186	0,502	7
124	177	193	0,520	0

 $f^{e} cas : I = 3 \text{ mA}, T_{z} = 182.$ 

t.	Т.	T <sub>0</sub> — T.	$\frac{\mathrm{T_0}-\mathrm{T}}{\mathrm{T_0}}$ .	Т — Т
0	367	О	О	185
5	287	80	0,218	105
II	255	112	0,305	73
24	220	147	0,400	38
54	204	163	0,444	22
114	188	179	0,497	6
174	182	185	0,505	0

On constate que le champ électrique n'a pas d'effet appréciable sur la variation relative (T<sub>0</sub>—T)/T<sub>0</sub>, alors qu'il exerce une grande influence aux faibles puissances (2). D'autre part, si l'on représente graphiquement la fonction log (T — Tz) de la variable t on n'obtient pas une droite, mais une courbe.

La droite correspondrait à l'équation du premier ordre admise par Schmid (3):

$$\frac{d\mathbf{T}}{dt} = \mathbf{K}(\mathbf{T} - \mathbf{T}_{\scriptscriptstyle \infty}).$$

Si l'on admet que l'équation est du second ordre :

$$\frac{d\mathbf{T}}{dt} = \mathbf{K}(\mathbf{T} - \mathbf{T}_{\infty})^{2} \qquad \text{et} \qquad t = \frac{\mathbf{I}}{\mathbf{K}} \int_{\mathbf{T}_{-}}^{\mathbf{T}} \frac{d\mathbf{T}}{(\mathbf{T} - \mathbf{T}_{\infty})^{2}} = \frac{\mathbf{T} - \mathbf{T}_{0}}{\mathbf{K}(\mathbf{T}_{0} - \mathbf{T}_{\infty}) (\mathbf{T} - \mathbf{T}_{\infty})}.$$

Donc T et t sont reliés par une relation homographique. On le vérifie approximativement, dans les  $3^e$  et  $4^e$  cas, avec les données numériques des deux dernières colonnes.

Il faut remarquer que ces solutions tendent vers un taux limite de dégradation de 50 % au lieu de 80 %, obtenu en 1953 (3). Quoique constituées à partir de la même poudre de « plexiglas », ces solutions se comportent différemment. On peut l'expliquer par le fait que les macromolécules actuelles sont plus difficiles à dérouler.

(1) Dispositif employé par M. Levavasseur au laboratoire I. R. C. H. A.

(2) P. Renaud, Comptes rendus, 237, 1953, p. 876 et 238, 1954, p. 1393 et J. Chim. Phys., 52, 1955, p. 367.

(3) L. Bergmann, Der Ultraschall., 6° Aufl, 1954, p. 794.

CHIMIE ORGANIQUE. — Synthèse et polarographie de quelques dérivés nitrés du pyrrole. Note (\*) de MM. Jean Tirouflet et Pierre Fournari, présentée par M. Marcel Delépine.

Synthèse de divers dérivés nitrés du pyrrole au départ des nitro-4 et nitro-5 pyrrolaldéhydes-2. Préparation des oxo-4- $\Delta^2$ -thiazolinyl-2 hydrazones correspondantes par condensation des thiosemicarbazones et d'acide chloracétique. Étude polarographique de ces différents composés.

L'isostérie thiophène-pyrrole est responsable de nombreuses analogies. Nous en avons recherché de nouvelles manifestations dans deux domaines apparemment liés (¹): polarographie des dérivés nitrés et activité antibactérienne. Les composés intéressants à ce point de vue ont été préparés par des méthodes calquées sur celles utilisées en série thiophénique (⁶):

$$(A \ Pyr.\ NO_2-4\ CHO_2) \rightarrow Pyr.\ NO_2-4\ CH=NOH-2) \rightarrow Pyr.\ NO_2-4\ CN-2$$

$$(A \ Pyr.\ NO_2-4\ CO_2 + Pyr.\ NO_2-4\ CO_2 + Pyr.\ NO_2-4\ CO_2 + Pyr.\ NO_2-4\ CO_2 + Pyr.\ NO_2-5\ CH=NOH-2) \rightarrow Pyr.\ NO_2-5\ CN-2$$

$$(A \ Pyr.\ NO_2-5\ CHO_2) \rightarrow Pyr.\ NO_2-5\ CO_2 + Pyr.\ NO_2-5\ CO_2 +$$

Pyr., noyau pyrrolique.

L'oxime du nitro-4 pyrrolaldéhyde-2 (²) est déshydratée par l'anhydride acétique et fournit le nitro-4 cyano-2 pyrrole ( $C_5H_3O_2N_3$ ) jaune pâle, F  $_152^\circ$ . Par une voie parallèle on obtient le nitro-5 cyano-2 pyrrole, jaune verdâtre, F  $_174^\circ$ . La transformation des deux nitriles en acides nitrés connus confirme les structures que nous avions proposées antérieurement (²).

Par condensation des deux aldéhydes nitrés isomères avec les réactifs convenables nous avons isolé les produits suivants :

	F <sub>déc</sub> dérivé 4.		F <sub>déc</sub> déri <b>vé</b> 5.	
Phénylhydrazones $(C_{11}H_{10}O_2N_4)$	219°	Orangé	1520	Rouge foncé
Nitropyrrolylidène homophtalimides				
$(C_{14}H_9O_4N_3)$	35o	Jaune	318	Rouge
Nitropyrrolylidène N-méthyl homo-				Ü
phtalimides $(C_{13} H_{11} O_4 N_3) \dots$	260	))	237	Orangé
Nitropyrrolylidène N-phényl homo-			,	
phtalimides $(C_{20} \coprod_{13} O_4 N_3) \dots$	276	))	291	))

La différenciation des deux isomères sous forme de pyrrolylidène homophtalimides apparaît moins intéressante qu'en série thiophénique (3).

Les thiosemicarbazones condensées avec l'acide monochloracétique en présence d'acétate de sodium dans le méthoxyéthanol donnent des produits du type (1) dont nous avons en outre préparé quelques représentants thiophéniques:

$$X = \begin{bmatrix} (1a) & A = S, & X = H; \\ (1b) & A = S, & X = NO_{2} \text{ (en 4)}; \\ (1c) & A = S, & X = NO_{2} \text{ (en 5)}; \\ (1d) & A = NH, & X = NO_{2} \text{ (en 4)}; \\ (1d) & A = NH, & X = NO_{2} \text{ (en 5)}. \end{bmatrix}$$

 $\begin{array}{l} (Ia) \ th\'{e}nald\'{e}hyde-2 \ [oxo-4'-\Delta^2'-thiazolinyl-2'] \ hydrazone, \ (C_8\,H_7\,ON_3\,S_2) \\ F_{_{d\'{e}c}} \ 240^\circ \, inc. \ ; \ (Ib) \ (C_8\,H_6\,O_3\,N_4\,S_2) \ F_{_{d\'{e}c}} \ 270^\circ \, jaune \ p\^{a}le \ ; \ (Ic) \ (C_8\,H_6\,O_3\,N_4\,S_2) \\ F_{_{d\'{e}c}} \ 285^\circ \, (lit. \ 289^\circ) \ (^4) \ ; \ (IIa) \ nitro-4 \ pyrrolald\'{e}hyde-2 \ [oxo-4'-\Delta^2'-thiazolinyl-2'] \\ hydrazone \ (C_8\,H_7\,O_3\,N_5\,S) \ F_{_{d\'{e}c}} \ 336^\circ \, jaune \ brun \ ; \ (IIb) \ (C_8\,H_7\,O_3\,N_5\,S) \ F_{_{d\'{e}c}} \ 310^\circ \, jaune. \end{array}$ 

Pour tous ces dérivés nous n'avons pas observé de manifestation d'isomérie géométrique mais aucune étude systématique n'a été tentée.

Résultats polarographiques. — La série des dérivés nitrés se prête à une étude polarographique systématique analogue à celle déjà entreprise en série thiophénique (5). Avec les notations utilisées dans le Mémoire cité on obtient les résultats suivants :

	$\Delta  \mathrm{E}_{1/2}$ (Pyr2,5).		$\Delta\mathrm{E}_{1/2}$ ( Pyr3,5).		
	-				
х.	рН 1,99.	pH 4,21.	рН 1,99.	pH 4,21.	
СНО	0,31	0,29	0,12	0,16	
CH=NOH	0,29 .	0,17	0,11	0,14	
CN	0,24	0,21	0,11	0,16	
$CO_2H$	0,24	0,18	0,09	0,06	

La corrélation entre ces incréments et ceux obtenus en série benzénique est moins bonne que pour la série thiophénique. D'autre part la droite de régression a un coefficient angulaire beaucoup plus élevé. Toutefois la corrélation de Hammett reste sensiblement applicable aux incréments de  $E_{1/2}$  pour la vague à 4e des dérivés nitrés du pyrrol. Si l'on pose a priori que les  $\sigma$  sont identiques dans les deux séries, on obtient sensiblement :

$$\rho_{pyr} = 1,57 \rho_{benz}$$
.

La valeur des incréments apparaît donc extrêmement favorable dans cette série pour envisager des dosages sélectifs d'isomères par polarographie et résoudre les problèmes d'orientation. Dans certains cas les  $E_{1/2}$  respectifs se trouvent déplacés lorsqu'on polarographie un mélange des deux isomères. Pour le mélange des deux acides nitrés la vague du dérivé 5 est sensiblement invariante mais celle du dérivé 4 est repoussée vers les potentiels positifs lorsque le pourcentage en dérivé 5 croît.

	pH 1,99.			pH 3,10			
	-		-	-			
% de dérivé 4	50.	75.	100.	25.	50.	75.	100.
E <sub>1/2</sub> (vague du dérivé 4,	-0,43	-0,47	-0,54	-0,50	-0,55	-0,58	-o,64
volts E. C. S.)							

La compression des E<sub>1/2</sub> qui en résulte peut atteindre 0,15 V mais elle laisse toujours possible un dosage sélectif des isomères.

Les caractéristiques polarographiques des dérivés (I) sont analogues à celles des oximes. Il semble exister une corrélation entre le potentiel  $E_{1/2}$  des dérivés nitrés (vague à 4 F de  $NO_2$ ) et l'activité antibactérienne.

(\*) Séance du 16 février 1959.

(1) J. TIROUFLET et E. LAVIRON, Contributi teorici e sperimentali di polarografia, IV, 1958, (sous presse.)

(2) J. TIROUFLET et P. FOURNARI, Comptes rendus, 246, 1958, p. 2003.

(3) J. TIROUFLET et R. DABARD, Bull. Soc. Chim., 1957, p. 981, (rés. Com.).

(4) N. P. Buu-Hoi et D. Lavit, J. Chem. Soc., 1958, p. 1721.

(5) J. TIROUFLET et J. P. CHANE, Comptes rendus, 243, 1956, p. 500.
(6) J. TIROUFLET et P. FOURNARI, Comptes rendus, 243, 1956, p. 62.

(Faculté des Sciences, Dijon.)

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la préparation des benzyl-3 hydroxy-4 coumarines par condensation thermique. Note (\*) de M<sup>ne</sup> Colette Vallet et M. Charles Mentzer, présentée par M. Marcel Delépine.

Certaines benzyl-3 hydroxy-4 coumarines peuvent être obtenues aisément par action des esters benzylmaloniques sur les phénols à 250-300°. Le degré de généralité de la méthode par rapport aux procédés classiques reste cependant à déterminer.

A la suite de la découverte des propriétés antivitaminiques K de l'α-naphtyl-3 hydroxy-4 coumarine (¹), plusieurs auteurs ont décrit la

synthèse de benzyl-3 hydroxy-4 coumarines du type II dont certaines sont également douées de propriétés hypoprothrombinémiantes très prononcées (²).

C'est probablement l'analogie entre le cycle potentiel (B') de II et le cycle aromatique (B) de I qui explique la ressemblance entre les propriétés physiologiques de ces deux groupes de composés, comme nous avons pu le montrer d'ailleurs à propos d'autres séries de substances douées d'un pouvoir pharmacodynamique défini (3).

Le prototype de cette nouvelle classe de molécules, c'est-à-dire la benzyl-3 hydroxy-4 coumarine elle-même, avait été obtenue tout d'abord en 1927 par Heilbron et Hill suivant le procédé d'Anschütz (5), puis en 1943 par Link et ses collaborateurs (6) suivant le procédé de Pauly et Lockemann (7).

La condensation thermique des esters maloniques avec les phénols préconisée par l'un de nous en collaboration avec M<sup>lle</sup> Urbain (\*), Molho et Vercier (\*), peut également s'appliquer à ce cas particulier, et comme l'ont montré Ziegler et ses collaborateurs (²), le rendement de l'opération est particulièrement élevé (97 %) si, au lieu de chauffer ensemble le phénol avec le benzylmalonate d'éthyle, on s'adresse directement au benzylmalonate de phényle, intermédiaire présumé dans cette réaction, qui se cyclise aisément dès la température de 300°.

Cette variante de la condensation thermique ne donne malheureusement pas toujours de bons résultats. En essayant de préparer par ce procédé la (phényl-1 éthyl)-3 hydroxy-4 coumarine (II, R=CH<sub>3</sub>), Junek et Ziegler (10) ont obtenu un rendement très faible, en raison de la formation de produits secondaires en quantité importante. Par contre, dans ce cas, l'action du (phényl-1 éthyl) malonate d'éthyle sur le phénol nous a donné des résultats meilleurs. La substance cherchée a pu être préparée avec un rendement de 15 % et sa structure a été prouvée par comparaison avec un échantillon authentique obtenu par action du phényl-méthylcarbinol sur l'hydroxy-4 coumarine, selon un procédé décrit par Enders (11).

Il en est de même lorsqu'il s'agit de préparer des benzyl-3 dihydroxy-4.7 coumarines, ou d'une façon générale des dérivés de cette série, hydroxylés non seulement en 4, mais également en 7, ou ailleurs sur le noyau A.

De tels dérivés n'ont pas encore été décrits jusqu'ici dans la littérature, à notre connaissance tout au moins. Nous avons pu accéder très facilement à la benzyl-3 dihydroxy-4.7 coumarine, par action du benzyl-malonate sur la résorcine, de la façon suivante :

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ + CH-CH_2 \\ \hline \\ OH \\ \hline \\ COOC_2H_5 \\ \hline \\ HO \\ \hline \\ -CH_2 \\ \hline \\ + 2\,C_2\,H_5\,OH \\ \hline \\ \\ OH \\ \end{array}$$

L'extension de cette méthode aux homologues de cette série est actuellement à l'étude et va faire l'objet de la thèse de l'un de nous (14).

La préparation de certains esters maloniques nécessaires à ces recherches, en particulier du (phényl-1 éthyl) malonate d'éthyle

$$C_6\,H_5\text{--CH}\,(\,\mathrm{CH}_3\,)\text{--CH}\,(\,\mathrm{COOC}_2\,H_3\,)_2$$

a présenté quelques difficultés, dues surtout aux divergences de la bibliographie concernant ce composé. Kohler (12) qui l'a préparé par action de l'iodure de méthyl-magnésium sur le benzalmalonate d'éthyle indique un point d'ébullition de 230-235° sous 15 mm Hg, alors qu'il bout effectivement à 185°/25 mm comme nous l'avons noté à maintes reprises. Une telle différence entre nos observations et les propriétés indiquées par Kohler nous a fait croire pendant longtemps que la réaction n'avait pas évolué dans le sens prévu, étant donné surtout que le benzalmalonate de départ bout également à 185°/25 mm.

Finalement, nous avons pu prouver que le composé obtenu était effectivement le (phényl-1 éthyl) malonate d'éthyle grâce à des mesures réfractométriques et à sa dégradation en acide  $\beta$ -phénylbutyrique dont les propriétés sont bien connues.

Partie expérimentale. — I. Benzyl-3 hydroxy-4 coumarine C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. — 10 g de benzylmalonate d'éthyle préparé à partir de malonate d'éthyle sodé et de chlorure de benzyle (¹³) sont chauffés avec 3,7 g de phénol, à 280-300° pendant 13 h. L'alcool est éliminé au fur et à mesure de la condensation. Rdt 34 %. F 205°. Max. ultraviolet, 320 mμ; min., 270 mμ. Analyse : calculé %, C 76,18; H 4,80; trouvé %, C 76,94; H 4,98.

Ces propriétés sont identiques à celles d'un échantillon de référence obtenu selon Pauly et Lockemann (7).

Dérivé acétylé : F 95°. Analyse : calculé %, C 73,07; H 4,87; trouvé %, C 73,46; H 4,80.

II. Benzyl-3 dihydroxy-4.7 coumarine C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. — 10 g de benzyl-malonate d'éthyle sont chauffés avec 4,4 g de résorcine pendant 4 h à 200-250°. F 245° après recristallisation dans l'alcool. Rdt 48 %. Analyse : calculé %, C 71,63; H 4,51; trouvé %, C 71,89; H 4,61. Max. ultraviolet, 325 mµ et min., 275 mµ. Dérivé diacétylé : F 139°; max. ultraviolet, 280 mµ et min., 250 mµ.

III. (Phényl-1 éthyl)-3 hydroxy-4 coumarine C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. — 10 g du (phényl-1 éthyl) malonate d'éthyle préparé selon Kohler (<sup>12</sup>), sont chauffés avec 3,6 g de phénol, pendant 20 h à 280-300°. Après extraction au bicarbonate à 5 %, lavage à l'éther, acidification par l'acide chlorhydrique, 1,1 g d'un produit blanchâtre sont isolés. La recristallisation dans l'alcool aboutit à deux produits nettement différents, ayant des points de fusion voisins, mais des spectres non identiques :

1° Max. à 310 mμ et min. à 260 mμ. F 204°;

2° Max. à 260 et 350 mµ et min. à 240 et 310 mµ. F 200°.

Le premier de ces corps correspond à la (phényl-1 éthyl)-3 hydroxy-4 coumarine. Son dérivé acétylé fond à 158°, présente deux maxima ultraviolets à 275 et 310 mμ, un minimum à 240 mμ. Analyse : calculé %, C 74,01; H 5,23; trouvé %, C 74,22; H 5,72.

Le composé absorbant à 260 et 350 mµ est actuellement en cours d'étude.

(\*) Séance du 16 février 1959.

(1) C. Mentzer, J. Moraux et P. Meunier, Comptes rendus, 236, 1953, p. 2013.

(2) E. Ziegler et H. Junek, Monatsh. Chem., 87, 1956, p. 212.

(3) C. Mentzer, P. Gley, D. Molho et D. Billet, Bull. Soc. Chim., 13, 1946, p. 271.

(4) I. M. HEILBRON et D. W. HILL, J. Chem. Soc., 1927, p. 1705.

(5) R. Anschütz, Ann. Chem., 367, 1909, p. 169.

(6) M. A. STAHMANN, I. WOLFF et K. P. LINK, J. Amer. Chem. Soc., 65, 1943, p. 2285.

(7) H. Pauly et K. Lockemann, Ber., 48, 1915, p. 28.

(8) MHe G. Urbain et C. Mentzer, Bull. Soc. Chim., 10, 1943, p. 404. G. Mentzer, D. Molho et P. Vercier, Bull. Soc. Chim., 16, 1949, p. 749; 17, 1950, p. 1248; 19, 1952, p. 91; Monatsh. Chem., 88, 1957, p. 264-268; C. Mentzer, P. Vercier, G. Beaudet et A. Ville, Bull. Soc. Chim., 1957, p. 480-482.

(10) H. Junek et E. Ziegler, Monatsh. Chem., 87, 1956, p. 218.

(11) E. Enders, Angew. Chem., 69, 1957, p. 481.

(12) E. P. Kohler, Amer. Chem. J., 34, 1905, p. 145.

(13) R. Dolique, Ann. Chim., 15, 1931, p. 425.

(14) MHe C. Vallet, Thèse Doct. Sc. Natur. (en préparation).

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur l'hydrolyse des esters de l'acide orthophosphorique. Note (\*) de MM. Mohamed Selim et Pierre Leduc, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs étudient l'hydrolyse à 101-102° des acides diméthyl- et monométhylphosphoriques. Ils confirment par ces nouveaux exemples l'ordre de la réaction et ils indiquent les variations des constantes de vitesse en fonction du pH. Avec J. Cheymol et P. Chabrier, nous avons récemment (1) indiqué une nouvelle méthode de préparation des diesters asymétriques de l'acide orthophosphorique, de la forme

Alors que l'hydrolyse des monoesters de l'acide orthophosphorique a été étudiée par différents auteurs (²), (³), (⁴), celle des diesters alcoylés, arylés ou aralcoylés n'a pas été faite de façon systématique. Avant d'entreprendre l'hydrolyse des diesters asymétriques (1), nous nous sommes proposé d'étudier celle de l'acide diméthylphosphorique, de déterminer l'ordre de la réaction et d'en calculer les constantes de vitesse à 101-102° en fonction du pH.

Lorsqu'on maintient à l'ébullition des solutions M/10 d'acide diméthylphosphorique à différents pH, on observe que l'hydrolyse du diester en monoester se fait selon une réaction du premier ordre dont la constante de vitesse dépend du pH. On constate de plus que l'hydrolyse du monoester apparu ne se manifeste pas immédiatement d'une façon sensible au dosage, mais seulement après un temps variable, atteignant par exemple 58 h à pH o et 75 h à pH 1,15.

Ce fait déjà observé par Cavalier, contribuant à rendre malaisé un calcul direct de la constante de vitesse d'hydrolyse du monoester en acide phosphorique, nous a engagés à étudier indépendamment cette réaction sur des solutions d'acide monométhylphosphorique, préparé à partir du monométhyldichlorophosphate. L'inertie du monoester a été également observée dans ce cas, l'hydrolyse débutant de façon appréciable après un temps de chauffage plus court, 20 h à pH o et 30 h à pH 1,3.

Les hydrolyses ont été effectuées sur des solutions M/10 des esters à la température d'ébullition, soit sensiblement  $101-102^\circ$  et à différents pH, à savoir :

- en milieu ClO<sub>4</sub> H N(pHo), ClO<sub>4</sub> H N/2(pHo,3), ClO<sub>4</sub> H N/10(pHo,95);
- aux pH des solutions M/10 du monoester ou du diester, 1,3 et 1,15 respectivement;
  - à des pH supérieurs, jusqu'à pH8, obtenu par addition de soude.

Il ne nous a pas paru nécessaire de tamponner les milieux : pour le monoester, la neutralisation partielle de l'une ou l'autre des deux acidités crée spontanément un effet tampon; pour le diester, cet effet ne se produit que jusqu'à un pH voisin de 4,5 correspondant à la fin de la neutralisation de la seule acidité. Ceci est suffisant, car au-dessus de ce pH, l'hydrolyse ne se produit plus d'une facon appréciable.

La progression des réactions avec le temps a été suivie par le dosage acidimétrique des produits d'hydrolyse :  $PO_4H_3$ ,  $PO_4H_2CH_3$ .

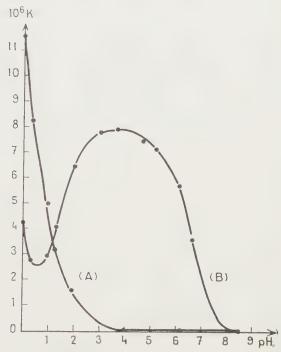
L'hydrolyse du diester en monoester, effectuée dans ces conditions, apparaı̂t comme une réaction du premier ordre. Les valeurs des constantes de vitesse  $\mathbf{K}_{\scriptscriptstyle D}$ 

de la forme

$$K_0 = \frac{1}{\ell} \operatorname{Log} \frac{c_0}{c},$$

c, concentration au temps t de l'ester de concentration initiale  $c_0$ , calculées en logarithmes népériens et exprimées en inverses de secondes, sont les suivantes en fonction du pH:

pH..... 0 0.3 0.95 1.15 1.9 
$$\frac{7}{4}$$
 6.2 8.1  $\frac{10^6 K_0}{10^6 K_0}$  11.56 8.2 $\frac{7}{4}$   $\frac{7}{4}$ .98 3.19 1.6 0 0 0



(A) Courbe représentative de K<sub>0</sub> en fonction du pH.

(B) Courbe représentative de KM en fonction du pH.

Les variations de K<sub>D</sub> sont représentées par la courbe (A). L'hydrolyse ne se produit qu'en milieu acide, la constante K<sub>D</sub> variant très rapidement lorsque le pH diminue. La réaction affecte probablement la molécule non dissociée d'acide diméthylphosphorique. Au-dessus de pH3, l'hydrolyse ne se produit plus, ce qui semble montrer la stabilité de l'anion (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PO. O<sup>-</sup> résultant de la neutralisation de la fonction acide du diester.

Dans le cas particulier de l'hydrolyse en milieu  $ClO_4H.N$ , 91 % du diester se trouve hydrolysé en monoester lorsque commence l'hydrolyse de ce dernier. Si l'on fait l'approximation de considérer l'hydrolyse du diester en monoester terminée, ce qui semble justifié car elle tend effectivement à devenir totale, nous avons affaire à l'hydrolyse du monoester comme s'il était seul à la concentration initiale  $c_0$ . Nous pouvons suivre la libération d'acide phosphorique en

fonction du temps et calculer directement la constante de vitesse de cette réaction également monomoléculaire. Nous avons trouvé  $K_M = 4,25.10^{-6}$ .

L'hydrolyse de l'acide monométhylphosphorique, obtenu par hydrolyse ménagée du monométhylchlorophosphate, effectuée sur des solutions de monoester seul, apparaît aussi du premier ordre aux pH étudiés. Les valeurs des constantes de vitesse, calculées comme précédemment pour  $K_{\scriptscriptstyle D}$ , sont les suivantes :

pH..... o o,3 o,95 r,3 2 3 3,7 4,65 5,2 6,r 6,6 8.5 ro
$$^6$$
K<sub>M</sub>.... 4,25 2,79 2,96 4,03 6,45 7,80 7,95 7,18 7,16 5,72 3,59 o

Nous remarquons que la valeur au pH o est la même que celle trouvée précédemment. La variation de la constante  $K_{\rm M}$  en fonction du pH, représentée par la courbe (B), montre que la vitesse d'hydrolyse, négligeable vers le pH 8, croît jusqu'à un pH voisin de 4 où elle prend une valeur maximale. Elle diminue ensuite jusqu'à un pH voisin de 1 où elle prend une valeur minimale. Puis elle croît à nouveau lorsque l'acidité du milieu augmente. L'allure de cette variation est en accord avec les résultats trouvés par Desjobert (\*) pour les monoesters phosphoriques en général. L'hydrolyse maximale vers le pH 4 montre la réactivité de l'anion  $CH_3OPO(OH)O$ existant à ce pH, contrairement à l'inertie observée pour l'anion correspondant du diester. Ceci est un effet remarquable du remplacement de l'hydroxyle par le méthoxy.

L'hydrolyse nulle vers le pH 8 semble montrer la stabilité de l'anion CH<sub>3</sub> OPO . O, résultant de la neutralisation des deux acidités.

En résumé, l'étude de l'hydrolyse en fonction du pH des solutions M/10 des acides monométhyl- et diméthylphosphoriques a montré qu'il s'agissait dans les deux cas de réactions du premier ordre et que les vitesses d'hydrolyse du diester comme celle du monoester variaient avec le pH du milieu réactionnel.

- (\*) Séance du 16 février 1959.
- (1) J. CHEYMOL, P. CHABRIER, M. SELIM et P. LEDUC, Comptes rendus, 247, 1958, p. 1014.
- (2) J. CAVALIER, Thèse Doct. Sc. Phys., Paris, 1898.
- (\*) M. C. Bailly, Bull. Soc. Chim., 9, 1942, p. 421-438.
- (4) A. Desjobert, Thèse Doct. Sc. Phys., Paris, 1951.

(Laboratoire de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — Action des organomagnésiens non saturés sur les éthers halohydriques non saturés. Influence de l'agent de solvatation. Note de M<sup>me</sup> Léone Groizeleau-Miginiac, présentée par M. Paul Pascal.

Le bromure de propargyle et le bromure d'allyle réagissent sur le bromure de propargyl-magnésium et sur les magnésiens acétyléniques si l'on ajoute du tétrahydrofuranne au magnésien préparé dans l'éther.

Les bromures  $\alpha$ -éthyléniques et  $\alpha$ -acétyléniques réagissent très facilement, au sein de l'éther ou du tétrahydrofuranne, sur les magnésiens saturés (1).

De même, ils réagissent, au sein du tétrahydrofuranne, sur les magnésiens vinyliques (2), (3).

Il restait donc à voir si le tétrahydrofuranne favoriserait l'action de ces bromures sur le bromure de propargyl-magnésium et sur les magnésiens acétyléniques, car dans l'éther et sans catalyseur, ces réactions n'ont pas lieu.

Dans l'éther, le bromure de propargyle est inerte vis-à-vis de son propre magnésien (¹); mais si l'on ajoute au magnésien du bromure de propargyle préparé dans l'éther, du tétrahydrofuranne puis du bromure de propargyle, on obtient, avec des rendements atteignant 69 %, un mélange de carbures acétyléniques et alléniques (É 86-90° C), de caractères identiques à ceux du mélange obtenu par action du magnésium sur le bromure de propargyle, au sein du tétrahydrofuranne, dans lequel nous avions mis en évidence le bipropargyle et le biallényle (³):

$$CH \equiv C - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$$
,  $CH_2 = C = CH - CH = C = CH_2$ .

Le bromure d'allyle, dans l'éther, ne réagit pas sur le bromure de propargyl-magnésium, même après un chauffage à reflux de plusieurs heures. Mais en ajoutant du tétrahydrofuranne, la réaction a lieu, et l'on obtient avec de bons rendements (70 %), le mélange de carbures (É 70-75° C):

(1) 
$$CH \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2$$
, 31 %; (11)  $CH_2 = C = CH - CH_2 - CH_2 - CH_2$ , 69 %,

qu'on peut séparer par action du chlorure cuivreux ammoniacal :

(I) Hexène-1 yne-5: CH=C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>;

E 70° C;  $n_{\rm b}^{20}$  1,4318;  $d_{\rm s}^{20}$  0,756; R. M.<sub>th</sub> 27,38; R. M.<sub>exp</sub> 27,43. Spectre infrarouge: 2120, 3 260 cm<sup>-1</sup> (—C $\equiv$ CH); 1642, 995, 912 cm<sup>-1</sup> (—-CH $\equiv$ CH<sub>2</sub>).

(II) Hexatriène-1.2.5:

É 75° C;  $n_{\rm b}^{20}$  1,4476;  $d_{\rm s}^{20}$  0,746; R.  $M_{\rm th}$  28,50; R.  $M_{\rm exp}$  28,70. Spectre infrarouge: 1950, 1695, 845 cm<sup>-4</sup> (—HC=C=CH<sub>2</sub>); 1642, 992, 910 cm<sup>-1</sup> (—CH=CH<sub>2</sub>).

Nous avons ensuite étendu nos recherches au magnésien du phénylacétylène. Dans l'éther, les bromures α-acétyléniques et α-éthyléniques ne réagissent pas sur le magnésien du phényl-acétylène, même après un long temps de chauffage; mais la réaction s'effectue, avec de bons rendements,

si l'on utilise un catalyseur, comme le chlorure, le bromure, ou le cyanure

cuivreux (4), (5).

Nous avons alors préparé le magnésien du phényl-acétylène dans l'éther, et ajouté du tétrahydrofuranne, avant de faire agir le bromure de propargyle ou le bromure d'allyle.

Dans le cas du bromure de propargyle, nous avons obtenu, après un chauffage à reflux de quelques heures, du propargyl-phényl-acétylène, contenant des traces d'isomère allénique, avec un rendement de 22 %:

$$C_6H_5-C\equiv C-CH_2-C\equiv CH;$$

É<sub>13</sub> 110° C;  $n_b^{20}$  1,5746;  $d_s^{20}$  0,979; R. M.<sub>th</sub> 45,27; R. M.<sub>exp</sub> 47,23. Spectre infrarouge : 2 250 cm<sup>-1</sup> (R<sub>1</sub>C $\equiv$ C $\rightarrow$ R<sub>2</sub>); 2120, 3 260 cm<sup>-1</sup> (R $\rightarrow$ C $\equiv$ CH).

L'action de la potasse en solution alcoolique, sur ce carbure, a conduit avec un rendement de 40 %, au méthyl-phényl-diacétylène, dont les constantes sont en bon accord avec celles données par M. Prévost (6):

$$C_0H_5-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$$
.

Avec le bromure d'allyle, dans les mêmes conditions réactionnelles que celles de l'expérience précédente, nous avons obtenu l'allyl-phényl-acéty-lène avec un rendement de 17 %; le rendement peut atteindre 60 % si l'on prolonge le temps de chauffage :

$$C_6H_5-C=C-CH_2-CH=CH_2;$$

É<sub>12</sub> 97° C;  $n_0^{18}$  1,5616;  $d_4^{18}$  0,947; R. M<sub>th</sub> 46,87; R. M<sub>-exp</sub> 48,61. Spectre infrarouge: 2 250 cm<sup>-1</sup> (R<sub>4</sub>—C $\equiv$ C—R<sub>2</sub>); 1642, 985, 910 cm<sup>-1</sup> (—CH $\equiv$ CH<sub>2</sub>).

Ces constantes sont en bon accord avec celles de l'allyl-phényl-acétylène obtenu en catalysant la réaction par le chlorure cuivreux (7).

De ces expériences, nous pouvons donc conclure que le tétrahydro-furanne favorise l'action des bromures  $\alpha$ -acétyléniques et  $\alpha$ -éthyléniques sur le bromure de propargyl-magnésium et sur les magnésiens acétyléniques. Le tétrahydrofuranne accélère les réactions qui se font dans l'éther et en provoque d'autres, non réalisables dans l'éther.

Nous avons aussi montré que les magnésiens acétyléniques, qui sont les moins réactifs, peuvent être attaqués par ces bromures, sans utiliser de catalyseur, le bromure d'allyle réagissant toutefois plus lentement que le bromure de propargyle.

- (1) M. GAUDEMAR, Ann. Chim., 13, 1956, p. 161.
- (2) H. NORMANT, Comptes rendus, 239, 1954, p. 1811. (3) L. MIGINIAC, Comptes rendus, 247, 1958, p. 2156.
- (1) W. J. GENSLER et G. R. THOMAS, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1951, p. 4601.

(5) J. P. Danehy, D. B. Killian et J. A. Nieuwland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 611.

(6) CH. PRÉVOST, Ann. Chim., 10, 1928, p. 374.

(7) H. NORMANT et T. CUVIGNY, Bull. Soc. Chim., 1957, p. 1447.

CHIMIE ORGANIQUE. — Photooxydes anthracéniques thermostables. Note (\*) de M. Yves Lepage, présentée par M. Charles Dufraisse.

On établit que le photooxyde de diphényl-9.10 anthracène s'hydrogène en diquinol cis par Al H<sub>3</sub> Li. Il en est de même des photooxydes anthracéniques thermostables, qui ont donc la structure endoperoxydique normale. L'introduction de deux méthoxyles en 1 et 4 n'a pas d'effet labilisant sur l'oxygène de ces photooxydes thermostables.

A la différence de beaucoup de photooxydes anthracéniques (¹), (²), ceux de diméthyl-9. 10 anthracène, V c (³), et diméthoxy-9. 10 anthracène, V d (⁴), ne libèrent pas d'oxygène par chauffage, et celui du phényl-9 méthyl-10 anthracène, VI a, n'en restitue qu'une partie (⁵).

J'ai cherché à retrouver la dissociabilité en introduisant deux méthoxyles en 1 et 4 (6), (7). J'ai obtenu des photooxydes, diméthoxylés en 1.4, II c, II d et VI b, qui sont thermostables, en entendant par là qu'ils peuvent subir, sans altération notable, un court chauffage à 200°, température au-dessous de laquelle les photooxydes se dissocient généralement (1), (2). De plus, tous les trois sont sublimables sous vide. Il en est d'ailleurs de même des trois photooxydes analogues, non méthoxylés en 1.4, déjà connus, V c, V d et VI a. La volatilité de l'un d'eux, le corps mésodiméthoxylé, V d, avait été signalée (4). Les photooxydes diméthoxylés-1.4 ci-dessus sont donc beaucoup plus stables que celui du diméthoxy-1.4 diphényl-9.10 anthracène, II b, dissociable à température ordinaire (6), et que celui du diméthoxy-1.4 anthracène, II a, encore plus fragile (7). Le photooxyde phényl-9 méthylé-10, VI b, est même plus stable que son analogue non méthoxylé, VI a.

$$\begin{array}{c} CH_{3} & CH_{OCH_3} \\ CH_3 & CH_{OCH_3} \\ CH_3 & CH_3 \\ CH_3 & CH_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} (R=CH_3) \\ II c \\ b:R=C_6H_5 \\ C:R=CH_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} II d \\ (R=OCH_3) \\ CH_3 & CH_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} III d \\ (R=OCH_3) \\ CH_3 & CH_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} (R=CH_3) \\ CH_3 & CH_3 \\ CH_3 & CH_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} (R=CH_3) \\ CH_3 & CH_3 \\ CH_3 & CH_3 \\ CH_3 & CH_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} (R=CH_3) \\ CH_3 & CH_3 \\ CH_3 & CH$$

On constate ainsi, non seulement que l'influence labilisante pour l'oxygène, exercée par les méthoxyles en 1 et 4, est complètement annihilée par la présence en méso de deux méthyles, ou de deux méthoxyles, ou par la simple substitution d'un méthyle à un phényle, mais que cette influence

peut même être inversée.

Ces propriétés assez surprenantes pouvant faire mettre en doute les structures photooxydiques de ces composés, j'ai démontré l'existence chez eux du pont peroxydique en méso : à cette fin, j'ai utilisé la méthode par hydrogénation de Dufraisse et Houpillart (\*), qui ne donne que le diquinol cis correspondant.

a. Dans un travail récent (\*), on a montré sur le photooxyde anthracénique le plus simple, V a, que l'hydrogénation par AlH, Li, plus maniable que la réaction par catalyse (\*), donnait également un seul diquinol, l'isomère cis, IV a, et pouvait ainsi être utilisée pour cette épreuve.

Cependant, une publication de Mustafa (10) donnait à croire que la réaction à l'hydrure risquait d'être irrégulière. En effet, cet auteur prétendait avoir obtenu, par réduction, à l'aide de AlH<sub>4</sub>Li, du photooxyde diphénylé, V b, le diol correspondant, de point de fusion 255-256° (10), voisin de celui de l'isomère trans (263°) (11), mais éloigné de celui du cis (dimorphe, F<sub>inst</sub> vers 185°, resolidification puis seconde fusion

à 195-196°) (11), (9).

Reprenant cette étude, j'ai obtenu des résultats opposés à ceux de Mustafa : il ne m'a jamais été possible d'isoler à l'état cristallisé d'autre terme de la réaction que le diquinol cis, IV b. J'ai reconnu que la technique de Mustafa (reflux du mélange éther-benzène, puis repos) était délicate à conduire et irrégulière dans ses résultats, laissant souvent intacte une proportion importante de photooxyde, V b. La technique aux billes de verre, préconisée pour le photooxyde d'anthracène, V a (8), permet d'opérer à froid et donne un rendement en isomère cis supérieur à 85 %. La présence, dans le produit de la réaction, de photooxyde inaltéré, présente ici un grave inconvénient, à cause du risque de confusion du diphénylanthracène avec le diol trans. Si l'on prend, en effet, le point de fusion par chauffage lent, la température observée est celle de la fusion du diphénylanthracène provenant de la dissociation du photooxyde, soit 251°, température peu éloignée de celle, 255-256°, qu'annonce Mustafa. D'autre part, on n'est pas prévenu du danger par l'analyse centésimale, le photooxyde et les diquinols étant de compositions voisines (C 86,16, H 5,01, pour le photooxyde; C 85,69, H 5,53, pour les diquinols).

On aurait pu envisager une isomérisation de cis en trans dans les conditions opératoires indiquées; en fait, je ne suis jamais parvenu à isomériser aucun des deux diquinols, ni par reflux du mélange éther-benzène, en

présence de AlH<sub>4</sub>Li, ni par la lumière.

Les photooxydes sont donc hydrogénés, par catalyse ou par AlH<sub>4</sub>Li, sans changement de structure stérique, c'est-à-dire en donnant les diols cis.

- b. Photooxydes diméthoxylés en 1.4. Ces photooxydes, incolores, s'obtiennent par irradiation, en éther, des anthracènes correspondants. Le diméthoxy-1.4 diméthyl-9.10 anthracène ( $^{12}$ ), ( $^{13}$ ) conduit ainsi au photooxyde II c,  $C_{18}H_{18}O_4$ ,  $F_{inst}$  227-228°; le diméthoxy-1.4 phényl-9 méthyl-10 anthracène ( $^{13}$ ) au photooxyde VI b,  $C_{23}H_{20}O_4$ ,  $F_{inst}$  174-175°; le tétraméthoxy-1, 4.9.10 anthracène ( $^{13}$ ) au photooxyde II d,  $C_{18}H_{18}O_6$ ,  $F_{inst}$  239-240°.
- c. Hydrogénation des photooxydes diméthylés en 9.10. Ces deux photooxydes, V c et II c, sont réduits par AlH<sub>4</sub>Li en les diquinols correspondants, donc de configurations cis, IV c et I.

Le dihydroxy-9.10 diméthyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène cis, IV c,  $C_{16}H_{16}O_2$ , incolore, dimorphe,  $F_{inst}$  180-181°, recristallisation et seconde fusion à 200°, sublimable, n'avait pas été décrit. Il est différent (dépression en mélange) du diquinol déjà connu, donc trans,  $F_{inst}$  189-190°  $[F_{1816}, (^{14}); F_{185-195}, (^{15}); F_{185-190}, (^{15})]$  qui provient de l'action de  $CH_3MgI$  sur l'anthraquinone, III a  $(^{14})$ ,  $(^{15})$ ,  $(^{16})$ . J'ai constaté que cette réaction donne aussi quelques centièmes du nouvel isomère.

Le diméthoxy-1.4 dihydroxy-9.10 diméthyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène cis, I, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, incolore, F<sub>inst</sub> 199-200°, est également sublimable sous vide. Il a été identifié (épreuve du mélange) avec le diol provenant de la diméthoxy-1.4 anthraquinone, III b, par grignardage (12), (13), réaction donnant ici préférentiellement l'isomère cis, contrairement au cas précédent.

d. Hydrogénation des photooxydes diméthoxylés en 9.10. — Ces photooxydes, V d et II d, devraient conduire aux diols correspondants, qui sont ici des bis (hémiacétals) d'anthraquinones, sans doute instables dans le milieu (complexes aluminiques) et se transformant en anthaquinones, III a et III b. La seconde, diméthoxylée en 1.4, III b, a été effectivement obtenue. L'anthraquinone simple, III a, n'a pas été isolée; on a obtenu à sa place un mélange des diols cis et trans, ses produits d'hydrogénation (\*).

En conclusion, la structure endoperoxydique est commune à tous les photooxydes anthracéniques, qu'ils soient dissociables ou thermostables.

<sup>(\*)</sup> Séance du 16 février 1959.

<sup>(1)</sup> CH. DUFRAISSE, Bull. Soc. Chim., (5), 6, 1939, p. 422; Experientia, Supplementum II, 1955, p. 27.

<sup>(2)</sup> A. ÉTIENNE, in V. GRIGNARD, Traité de Chimie organique, 17, 1949, p. 1312.

<sup>(3)</sup> A. WILLEMART, Bull. Soc. Chim., (5), 5, 1938, p. 556.

<sup>(\*)</sup> Ch. Dufraisse et R. Priou, Comptes rendus, 204, 1937, p. 127; Bull. Soc. Chim., (5), 6, 1939, p. 1649.

<sup>(5)</sup> A. WILLEMART, Bull. Soc. Chim., (5), 4, 1937, p. 357.

<sup>(6)</sup> CH. DUFRAISSE, L. VELLUZ et Mme L. VELLUZ, Bull. Soc. Chim., (5), 9, 1942, p. 171.

<sup>(7)</sup> A. ÉTIENNE et Y. LEPAGE, Comptes rendus, 240, 1955, p. 1233.

- (8) Ch. Dufraisse, G. Rio et Y. Lepage, Comptes rendus, 247, 1958, p. 1928.
- (\*) Ch. Dufraisse et J. Houpillart, Comptes rendus, 203, 1937, p. 740.

(10) A. Mustafa, J. Chem. Soc., 1952, p. 2435.

(41) Ch. Dufraisse et J. Le Bras, Bull. Soc. Chim., (5), 4, 1937, 1037.

(12) P. DE BRUYN, Comptes rendus, 228, 1949, p. 1809.

(13) Y. LEPAGE, Comptes rendus, 246, 1958, p. 954.

- (14) M. A. Guyot et Ch. Staehling, Bull. Soc. Chim., (3), 33, 1905, p. 1144.
- (10) W. E. BACHMANN et J. M. CHEMERDA, J. Org. Chem., 4, 1939, p. 583.

(16) G. M. BADGER et R. S. PEARCE, J. Chem. Soc., 1950, p. 2314.

GÉOLOGIE. — Les calcaires bartoniens du Maine et de l'Anjou occupent une ancienne dépression littorale ouverte vers le Sud-Ouest. Note (\*) de M<sup>110</sup> Suzanne Durand, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude sédimentologique de sables éocènes du Maine et de l'Anjou, et la découverte de Foraminifères dans le calcaire bartonien à l'Est de Saumur, confirment la communication avec la mer, du bassin dans lequel se sont déposés les calcaires à *Discorbis* et Mollusques d'eau douce des environs du Mans. La structure géologique de la région indique que la dépression s'ouvrait vers le Sud-Ouest.

En découvrant dans les grès de la côte orientale de l'île de Noirmoutier, la flore des grès éocènes du Maine et de l'Anjou, Crié (¹) a établi l'analogie paléontologique des deux formations. Une étude récente (²) m'a conduite à voir, dans les sables qui remanient du Crétacé et passent aux grès à Sabals à Noirmoutier, ainsi que dans les faciès identiques de Vendée et de Loire-Atlantique, des dépôts intercotidaux formés en bordure des zones de sédimentation des sables fossilifères et des calcaires lutétiens. En dépit des nombreux travaux qui leur ont été consacrés, les grès éocènes à l'Est du Massif armoricain et les calcaires qui leur sont associés, posent encore des problèmes. Il m'a paru possible de reprendre la question de leur origine en l'abordant suivant les méthodes de la sédimentologie qui ont fourni des résultats intéressants dans la région de la Basse-Loire.

O. Couffon (3) a donné une bibliographie détaillée des travaux anciens qui concluaient à l'origine continentale des grès et des calcaires considérés comme lacustres et datés du Bartonien (ou du Lutétien, A. Bigot). O. Couffon schématise la répartition des calcaires de la Sarthe et du Maine-et-Loire en entourant les gisements d'une courbe fermée correspondant au contour d'une zone lacustre, ou d'un seul grand lac, étendu du Sud d'Alençon au Sud de Saumur.

M. Y. Milon (4) a reconnu des organismes marins dans des accidents siliceux à grain fin associés aux grès à Sabals de la région, et a montré que le calcaire de la forêt de Bonnétable, à l'Est du Mans, est une véritable boue à Foraminifères emballant des coquilles de Mollusques d'eau douce

irrégulièrement réparties. M. L. Dangeard (5) a découvert des Foraminifères abondants dans le gisement voisin de Prévelles et quelques formes dans la meulière de Nogent-le-Rotrou. M. R. Abrard (6) pense que les Foraminifères sont remaniés et refuse de les considérer comme les témoins d'une large communication du bassin sédimentaire avec la mer et M. G. Denizot (7) critique les arguments qui ont pu faire considérer comme « marines les formations de l'Anjou et du Maine ».

Après une remarque de M. P. Marie, signalant que les Foraminifères de Bonnétable ne sont pas des formes pélagiques, comme on l'avait cru, mais appartiennent au genre benthique Discorbis, il m'a été possible de préciser (\*) que tous les individus de Bonnétable et de Prévelles sont des Discorbis bractifera Le Calvez, dont le type a été pris dans le Lutétien du bassin de Paris et qu'ils représentent une faune résiduelle ayant résisté à des conditions de salinité anormalement basse, avec multiplication exceptionnelle d'individus d'une même espèce. Le milieu saumâtre propre aux Potamides a permis le développement de quelques Mollusques d'eau douce, d'Ostracodes et de Characées.

Les sables associés aux calcaires de Prévelles ont les caractères granulométriques et morphoscopiques de sables marins. Au Sud de Beaugé, sous les calcaires de l'Anjou, les sables plus ou moins consolidés, rapportés à l'Éocène (feuille d'Angers, 2° édition) reposent sur le sable sénonien par l'intermédiaire d'un niveau grossier. Les sables tertiaires ont la granulométrie et les courbes morphoscopiques de sables marins; ils remanient du Crétacé silicifié (orbicules, spicules) et un dépôt éolisé (grains ronds-mats entre 600 et 1200 \mu; pourcentage maximum, 20 \% à 840 \mu).

Au Sud de Saumur, lieu-dit « La Gueule du Loup », les marnes et calcaires bartoniens recouvrent le Sénonien de la vallée du Thouet (feuille de Saumur). Une fouille profonde de 2 m, m'a permis de voir entre ces calcaires et le sable sénonien, une couche sableuse différente du Sénonien, ayant les mêmes caractères granulométriques et morphoscopiques que les sables éocènes de Beaugé (grains ronds-mats). Ces sables, contrairement aux divers échantillons de sables sénoniens examinés, renferment de la glauconie.

Enfin, le calcaire de Champigny-le-Sec (6 km S-E de Saumur), s'il est très pauvre en Limnées, renferme des Foraminifères. Il s'agit de petites formes, observées dans des plaques minces, rappelant par leur fréquence, leur variété, la minceur du test, les Foraminifères du calcaire de Saint-Ouen qui a la même structure microgranulaire que le calcaire de Champigny. Les conditions écologiques du Sud du bassin calcaire me paraissent différentes de celles qui régnaient au Nord. La rareté des Mollusques d'eau douce et la présence des Foraminifères variés peuvent s'expliquer par le voisinage prolongé de la mer et des incursions marines temporaires. La glauconie dans le sable trouvé sous le calcaire de Cham-

pigny montre le caractère littoral et transgressif du dépôt éocène qui a précédé la formation du calcaire.

Les calcaires de la Sarthe et du Maine sont localisés dans la dépression mise en évidence par M. R. Musset (9) entre la bordure orientale du massif armoricain et la falaise occidentale du plateau d'argile à silex qui s'étend à l'Ouest du bassin de Paris; ils ne dépassent pas, vers le Nord, la ride de terrains anciens des forêts de Perseigne et de Bellême qui traverse la dépression Dives-Loire. La structure de la région et la comparaison des calcaires de Bonnétable et de Champigny, suggèrent l'idée de l'ouverture du bassin calcaire vers le Sud-Ouest. La mer éocène armoricaine aurait envoyé vers l'Est un golfe précurseur de celui que M. G. Denizot (7) a reconnu à l'Oligocène. Les sables à débris végétaux seraient des dépôts de plage remaniant du Crétacé éolisé. L'étude malacologique datant du Bartonien inférieur le calcaire de Bonnétable, il semble que la partie Nord du golfe ait été séparée très tôt du domaine maritime, à la manière des étangs du Roussillon qui retiennent une faune d'origine marine supportant la dessalure. Vers le Sud (Champigny), le bassin calcaire serait resté plus longtemps ouvert vers le large. Les failles qui accidentent la dépression définie par M. R. Musset (") ont pu contribuer à subdiviser la zone de sédimentation en petits bassins n'ayant eu les uns avec les autres que des communications temporaires.

L'hypothèse proposée pour coordonner une série d'observations est en accord avec la structure de la région; elle fait remonter à l'Éocène l'ébauche de la dépression Ouest-Est qui deviendra le bassin ligérien miocène. Les sables et les grès de la Sarthe et du Maine-et-Loire paraissent être, comme ceux de Noirmoutier qui renferment la même flore, des formations intercotidales. Le dépôt des calcaires pauvres en éléments clastiques, termine la sédimentation éocène d'abord essentiellement détritique.

- (\*) Séance du 16 février 1959.
- (1) Comptes rendus, 92, 1881, p. 759.
- (2) Comptes rendus, 247, 1958, p. 1753.
- (3) Bull. Soc. Ét. scient. d'Angers, 1909, 38e année, p. 9-28.
- (\*) Comptes rendus, 190, 1930, p. 1435.
- (5) Bull. Serv. Carte Géol., nº 211, 1942, p. 33-40.
- (6) Géologie régionale du bassin de Paris, Payot, 1950, p. 253.
- (  $^{7})$  Bull. Serv. Carte Géol., nº 226, 1950, p. 55-60.
- (8) Comptes rendus, 242, 1956, p. 269-271.
- (9) Geographical Review, 12, no 1, 1922, p. 84-99.

(Institut de Géologie, Faculté des Sciences, Rennes.)

GÉOLOGIE. — Sur la présence de l'Albien au Sud de Brignoles (Var). Note de MM. Guy Mennessier et Jean Sornay, présentée par M. Pierre Pruvost.

Étudiant la prolongation vers l'Est du Massif de la Sainte-Baume, Ph. Zürcher décrivit en 1891 (1), (2), dans le synclinal de Camps au Sud de Brignoles, des calcaires à silex qu'il rapportait à l'Aptien.

N'y ayant trouvé que des débris indéterminables de Bélemnites, Ph. Zürcher se basait pour les dater sur leur analogie avec les calcaires à silex précédemment classés dans l'Aptien en Basse-Provence occidentale. La position stratigraphique des calcaires de Camps semblait justifier cette assimilation. En effet, Ph. Zürcher les montrait supportant en discordance le Sénonien à Hippurites et reposant sur des calcaires blancs urgoniens [rapportés depuis avec raison au Jurassique par G. Denizot (3)], par l'intermédiaire de marnes jaunes renfermant une faunule aptienne : Belemnites semicanaliculatus Blainv., Ammonites dufrenoyi d'Orb., Toxoceras requieni d'Orb., Lima royeri d'Orb., Plicatula placunea Lam., Discoidea decorata Desor., Echinospatangus collegnii d'Orb.

Plus récemment, la découverte de calcaires marneux cénomaniens à Alvéolines par S. Taxy-Fabre et C. Gouvernet (\*), au débouché du vallon de l'Amarron au Sud de Brignoles, permettait de serrer de plus près l'âge des calcaires à silex.

En 1957, l'un de nous (G. M.) recueillait une faunule de céphalopodes à la base du premier banc des calcaires à silex, au contact des marnes jaunes. Le point fossilifère se trouve à 240 m à l'Est de la ferme des Adrets, sur le bord oriental du chemin qui descend de la cote 350,5 du plan directeur au 20 000 vers le Sud-Est.

Les Ammonites sont accompagnées par des Bélemnites, des débris d'Échinodermes et quelques Lamellibranches. Ces fossiles sont en mauvais état à l'exception des Ammonites. La détermination de celles-ci (J. S.) a permis de reconnaître les espèces suivantes : *Hypacanthoplites* sp. ind. ex. gr. elegans (Frit.), Silesitoides cf. nepos (Douv.), S. sp. ex. gr. balearensis (Fall.).

La première de ces espèces appartient à la zone supérieure de l'Aptien ou Clansayésien, les deux dernières sont albiennes. Il en résulte donc que les calcaires à silex de Camps représentent tout ou partie de l'Albien.

On sait que les affleurements clansayésiens et albiens sont très rares en Provence et localisés dans les chaînons de la Nerthe et de l'Étoile [L. Collot (5), Ph. Matheron (6)] et au Revest, près de Toulon [E. Roch (7)]. Il est d'autant plus intéressant de trouver un nouveau témoin d'Albien, affleurant sur près de 2 km² et puissant de 200 m environ. Les calcaires

à silex de Camps jalonnent l'avancée vers l'Est du golfe de Basse-Provence de L. Collot et sont dans le prolongement du lambeau cénomanien de l'Amarron. L'extension minimum actuellement reconnaissable de ce golfe à l'Albien dépasse de plus de 6 km celle trouvée pour le Cénomanien (\*). La conservation de l'Albien a été rendue possible par l'accentuation du synclinal de Camps aussitôt après son dépôt et avant le retour du Cénomanien discordant. Ce synclinal avait d'ailleurs été probablement esquissé lors des premiers mouvements de l'isthme durancien au Crétacé inférieur. Il a ainsi facilité et guidé l'avancée vers l'Est de la mer albienne.

En conclusion, il convient de retenir l'existence d'un important affleurement de calcaires à silex albiens, autrefois rapporté à l'Aptien, dans le synclinal de Camps, près de Brignoles. Ces calcaires mettent en évidence, avec une grande netteté, l'avancée vers l'Est du golfe de Basse-Provence au travers de l'isthme durancien durant l'Albien, précisant nos connaissances sur la paléogéographie provençale pour cet âge.

- (1) Ph. Zürcher, Bull. Carte géol. Fr., 11, nº 18, 1891, p. 321-335, 4 pl., 1 carte.
- (2) Ph. ZÜRCHER, Carte géologique détaillée de la France au 80 000°, feuille n° 236, Draguignan, 1891.

(3) G. Denizot, C. R. somm. Soc. géol. Fr., 1946, p. 101-102.

- (4) C. GOUVERNET et S. TAXY-FABRE, Comptes rendus, 216, 1943, p. 302.
- (5) L. Collot, Bull. Soc. géol. Fr., 18, 1890, p. 49-102, 4 fig.; 19, 1891, p. 39-92, 7 fig., 1 pl.

(6) PH. MATHERON, Bull. Soc. géol. Fr., 4, 1846, p. 261-269.

(7) E. Roch, Bull. Soc. géol. Fr., 26, 1926, p. 287-294, 4 fig., 1 pl.

(Laboratoire de Paléontologie du Muséum.)

GRAVIMÉTRIE. — Relations de la carte gravimétrique du centre de l'Afrique occidentale française avec les grandes unités géologiques. Note (\*) de M<sup>110</sup> Yvonne Crenn, MM. Joseph Metzger et Julien Rechenmann, présentée par M. Pierre Tardi.

Cette carte est basée sur près de 8 000 mesures faites par l'Office de la Recherche Scientifique et Technique d'Outre-Mer, de 1953 à 1958, à l'aide de deux gravimètres « North American » et d'un gravimètre « Worden »; elle représente les courbes tracées de 10 en 10 mGal d'égale valeur de l'anomalie isostatique calculée dans l'hypothèse d'Airy avec une profondeur de compensation de 30 km; les résultats seraient du reste peu différents dans les autres systèmes classiques de compensation.

En règle générale, seuls les terrains primaires ou plus anciens ont dans la région considérée des directions tectoniques bien marquées; il est donc probable que la carte gravimétrique reflète davantage la structure des

terrains anciens que celle des recouvrements post-primaires et qu'on peut en tirer quelques indications sur les limites des grandes unités géologiques et les directions tectoniques profondes.



L'ensemble de la carte est séparée en deux zones par une ligne de forte variation gravimétrique au voisinage du méridien o°. Cette ligne est jalonnée de Bidon V à Dosso par de nombreuses anomalies positives dues

à des roches magnétiques; on peut donc supposer qu'il s'agit du remplissage par des intrusions de roches basiques, d'une ligne de fracture du socle; son origine précambrienne est probable car sa direction est à peu près celle des terrains du Dahomeyen rencontrés au Nord du Dahomey ainsi que dans l'Adrar des Iforas.

Cette ligne a cependant joué à une époque beaucoup plus récente, ce

que montrent les accidents suivants :

- synclinal d'Asselar au Sud-Ouest de Tessalit;

— remplissage crétacé et éocéné du détroit Soudanais, dans la région de Gao.

A l'Ouest de cette ligne plusieurs grandes unités apparaissent sur la carte.

On distingue du Nord au Sud:

Le bassin de Taoudenni, il présente une anomalie régulière de l'ordre de — 30 mGal dans une région où affleurent des sédiments primaires du Silurien au Carbonifère. La zone la plus profonde de ce bassin, indiquée par le minimum gravimétrique, se trouve près du contact du Dévonien et du Carbonifère inférieur, bien au Nord des dépôts plus récents du Carbonifère supérieur; la bordure Nord du bassin se serait donc relevée au cours du Carbonifère. Il est peu probable que le bassin soit très profond au Sud du parallèle 21°.

Anomalie positive régionale Mopti-Hombori. — Cette anomalie s'étend sur une longueur de 500 km depuis San au Sud-Ouest jusqu'au voisinage de Gao au Nord-Est. A l'Est du méridien 2° W, elle coïncide avec un géosynclinal de schistes lourds primaires ou précambriens; à l'Ouest de ce méridien n'affleurent que des grès ou des alluvions du Niger; la continuité de l'anomalie permet de supposer que le géosynclinal de schistes s'étend jusqu'à San, sous la couverture gréseuse. Cette région est de toute la zone étudiée celle qui contient le moins d'anomalies locales, ce qui prouve l'homogénéité des terrains sous-jacents; une épaisseur de 5 à 10 km de schiste est vraisemblable. L'anomalie liée au géosynclinal s'interrompt brusquement au voisinage du méridien 1° W; il y apparaît une direction secondaire Sud-Est-Nord-Ouest, perpendiculaire à son axe, tandis que la carte géologique indique un chevauchement des couches parallèlement à cette direction; il est donc probable que postérieurement à sa formation, l'extrémité du géosynclinal ait subi une poussée de direction Sud-Ouest, ayant accumulé les schistes plastiques, en une sorte de bourrelet au niveau de Doro. Ceci est très vraisemblablement en relation avec l'effondrement du détroit Soudanais.

Anomalie négative régionale Djibo-Ansongo. — Cette anomalie est de l'ordre de — 20 à — 30 mGal, les terrains affleurant sont :

— Dans la moitié Nord, les alluvions récentes de la plaine du Gondo à l'Ouest, et les schistes de la bordure Sud du géosynclinal à l'Est;

— Dans sa moitié Sud, des terrains en général granitiques.

L'anomalie régionale peut être interprétée comme l'indice d'une forte épaisseur de la couche granitique en bordure du géosynclinal; le relèvement de celui-ci se serait effectué surtout sur sa bordure Nord. Le grand nombre des anomalies gravimétriques et magnétiques et leur irrégularité indiquent que le socle a été percé de nombreuses intrusions acides et basiques.

Aucune structure d'ensemble ne semble liée à la plaine du Gondo qui est sans doute peu profonde.

Mise à part l'anomalie négative liée au bassin sédimentaire, au Nord-Ouest de Mopti, les autres régions situées à l'Ouest du méridien o° ne présentent pas de structure remarquable; il est probable qu'il n'y existe pas d'accidents importants, ni dans le socle profond, ni dans la couverture sédimentaire.

A l'Est de la ligne de fracture du méridien o°, il n'apparaît aucun accident tectonique remarquable. On peut y noter cependant une orientation Nord-Sud des anomalies qui reflèteraient la direction des plissements du socle. La zone la plus profonde du bassin du Niger semble la fosse de Tenekert au Nord-Est de Menaka, dont la profondeur serait de l'ordre de 4 000 m.

(\*) Séance du 22 décembre 1958.

AÉRONOMIE. — Quelques effets d'explosions nucléaires sur les sondages ionosphériques verticaux. Note (\*) de MM. Dimitri Lepechinsky et Claude Davoust, présentée par M. André Danjon.

Nous avons recherché sur les sondages ionosphériques de Tahiti, de Mauï (îles Hawaï) et de Rarotonga (Pacifique), les anomalies éventuelles qu'ils présentaient lors des explosions de bombes atomiques signalées dans l'Océan Pacifique :

- le т<sup>ег</sup> août 1958 à 10 h 50 m Т. U.;
- le 12 août 1958 à 10 h 30 m T. U.

1. Explosion du 1<sup>er</sup> août. — A. L. Cullington a récemment rendu compte (¹) qu'à l'Observatoire magnétique d'Apia (13°48′ S, 171°46′ O), le 1<sup>er</sup> août 1958 à 10 h 51 m T. U., une illumination du ciel analogue à une aurore polaire a été remarquée par J. G. Keys dans la direction Ouest.

Exceptionnel dans ces basses latitudes le phénomène n'eut qu'une courte durée puisqu'il disparut vers 11 h o5 m T. U. L'auteur rattache cette aurore, qui fut accompagnée d'un début brusque magnétique (SSC) sur les magnétogrammes d'Apia — non apparent sur ceux de Amberley (à 43°09 S et 172°43 E), à l'explosion d'une bombe atomique le même

jour et pratiquement au même moment, au-dessus de l'île Johnston (environ 15°30′ N, 169° W) à une altitude d'environ 160 km. L'indice magnétique Kp pour la période de 09 à 12 h du 1er août 1958, n'a cependant été que de 4 sur 9, accusant une situation relativement calme.

Les ionogrammes de Tahiti (17°20′ S, 149° 20′ O) révèlent que le 1° août 1958 à 11 h une absorption anormale commence à se manifester. En effet, la fréquence minimum à partir de laquelle les échos apparaissent (« fmin ») était à 11 h de 1,35 Mc/s, alors que normalement elle est inférieure à 1,2 Mc/s. De plus, les traces multiples de la couche F n'étaient qu'au nombre de 2 au lieu de 3 comme à l'accoutumée; le seul multiple visible n'apparaissait d'ailleurs qu'au-delà de la fréquence de 5 Mc/s environ, la partie basse fréquence de la trace étant complètement absorbée. Enfin, les échos diffus toujours présents sur les sondages de cette heure (entre les multiples de la couche F) avaient complètement disparu.

Une panne du sondeur de Tahiti n'a pas permis de voir comment la situation a évolué au cours des heures suivantes. A 16 h, l'ionogramme présentait dans la couche F une diffusion anormale, mais pas d'anomalie sur la foF 2.

Cette absorption nocturne étant exceptionnelle à Tahiti, nous avons recherché si d'autres stations ionosphériques du Pacifique avaient enregistré le même phénomène.

Les valeurs horaires de la station de Mauï (20° N 150° O), distante de 800 km à peine de l'île Johnston révèlent aussi une anomalie d'absorption très marquée entre 11 et 14 h T. U. (voir tableau I).

Tableau I. Station de Mauï (Hawaï).

	« fmin » en Mc/s			fo		
	Dates.			Dates.		
Heures T. U.	31 juillet.	1er août.	2 aoùt.	31 juillet	1er août.	2 août.
0 900	1,2	1,2	1,8	9,0	11,1	9,0
I 000	Er,rS	r,5	г,3	9,1	10,0	9,0 F
1 100	Е 1,1 S	2, 5	1,4	8,8	9,5	8,0
1 200	1,5	В	г,3	8,4	В	7,7
1 300	Е 1,1 S	В	1,5	8,1	В	7,5
1 400	E	1,6	1,4	7,8	U 2,6 F	6,6
ı 500	Еτ, 1 S	1,4	1,6	7,7	U 2,4 F	5,9
ı 600	Е 1,1 S	3,0	2,0	7,1	4,6	5,7

B, mesure rendue impossible du fait de l'absorption; U...F, mesure rendue douteuse par suite de la présence d'échos diffus; E...S, plus petit que ... à cause du brouillage; E, < 1,0 Mc/s.

L'accroissement de l'absorption à partir de 11 h le 1<sup>er</sup> août 1958 s'est produit à Mauï comme à Tahiti sans que la foF 2 se soit trouvée initia-

lement affectée. A 12 et 13 h l'absorption a provoqué un « black-out » total; puis, à 14 et 15 h, la foF 2 a considérablement baissé à Mauï — cette couche présentant en même temps des échos diffus inhabituels.

Par contre, rien de bien marqué n'est accusé par les sondages de Rarotonga (21°12′ S, 159°46′ O), plus éloignée il est vrai de l'île Johnston.

2. Explosion du 12 août. — La station de Tahiti ayant été en panne, nous avons examiné les sondages de Mauï et de Rarotonga. Ceux-ci révèlent un net accroissement de l'absorption, à partir de 16 h dans les deux stations (voir tableau II). A Mauï, le « black-out » finit par être complet à partir de 22 h et dure jusqu'à 3 h. A Rarotonga, une forte absorption ne se manifeste qu'à partir de 17 h : elle n'atteint cependant pas le degré du « black-out ». Par contre, rien d'anormal n'apparaît sur la fo F 2 dans les deux stations.

L'indice magnétique Kp n'a été le 12 août 1958 que de 3<sup>-</sup> de 9 à 12 h et de 1<sup>-</sup> de 15 à 18 h.

Tableau II.

Valeurs des «fmin» en Mc/s.

	Station de Mauï.			Station de Rarotonga.		
**		Dates.			Dates.	
Heures T. U.	11 août.	12 août.	13 août.	11 août.	12 août.	13 août
1400	. С	1,4	т,6	E	E	г,3
1 500	. C	1,9	1,2	E	E	1,4
I 600	. C	6, 3	2,0	E	$\mathbf{E}$	1,4
1 700	. C	В	3,3	E	3,7	U 1,6 S
1800	. С	7,0	3,1	1, 1	4,0	3,1
I 900	. 2,4	7,4	3,8	1,4	U <sub>7</sub> ,4 S	$^{2}, 7$
2 000	. 2,8	7,0	4,2	1,5	8,0	2,9
2 100	. 3,1	7,0	4,8	2,3	7,0	3,2
2 200	. 3, ı	В	4,4	2,2	7,0	3,5
2 300	. С	В	4, 2	1,8	4,7	3,6
2400	. С	В	4,1	U 2,0 S	4, o	3, 7
0 000	. С	В	$^{3,9}$	1,5	4,4	4,0
0 100	. 2,5	В	3,6	1,3	4,0	3, o
0 200	. 1,8	В	3,0	1,2	3,4	2,4
0300	1,3	E 3,6 C	2,7	E	2,9	2,0
0400	. E	3,3	2,0	E	$_{1},5$	ı,3
o 500	т,4	2,3	ı,3	E	1,5	E
0 600	1,1	1,7	1,5	E	1,3	E

3. Conclusion. — Les résultats indiqués ci-dessus pour le 1<sup>er</sup> août, lors de la manifestation « aurorale » de l'explosion atomique à une altitude nettement « ionosphérique », accusent une excellente corrélation avec l'absorption exceptionnelle constatée à Mauï et à Tahiti. L'existence d'un

tel effet « ionosphérique » de la bombe, s'explique par l'échauffement intense de la basse ionosphère — donnant lieu à une absorption accrue allant jusqu'au « black-out » dans les régions distantes de moins de 1000 km de l'île Johnston.

L'explosion du 12 août n'aurait-elle été ressentie par l'ionosphère de Mauï et de Rarotonga qu'à partir de 16 h T. U., alors qu'elle aurait eu lieu à 10 h 30 m. D'après les résultats du 1<sup>er</sup> août un tel décalage dans le temps n'est guère probable; c'est donc vers 16 h plutôt que vers 10 h 30 m qu'il faudrait situer l'explosion. Toutefois, l'hypothèse d'une dérive lente du nuage radioactif ou d'une altitude différente de l'explosion ne peuvent être complètement écartées.

Le « rayon d'influence ionosphérique » des explosions atomiques semble avoir été de 3 500 km environ pour la bombe du 1<sup>er</sup> août et de l'ordre de 5 000 km pour celle du 12 août.

(\*) Séance du 16 février 1959.

(1) Nature, 15 novembre 1958, p. 1365.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — Existence et signification de cloisonnements épidermiques extraaxillaires chez quelques Linaires. Note (\*) de M<sup>me</sup> Marguerite Champagnat, présentée par M. Lucien Plantefol.

D'après des observations de cloisonnements épidermiques extraaxillaires, faites sur divers organes de plusieurs Linaires, puis des expériences de bouturage conduisant à des bourgeons à partir d'initiations épidermiques identiques, on peut conclure que les mitoses épidermiques fréquentes chez les Linaires, sont des ébauches de rameaux, normalement inhibées par tout bourgeon axillaire différencié.

L'étude anatomique et cytologique du bourgeonnement chez les Linaires nous a permis d'observer à maintes reprises, sur les épicotyles, des cloisonnements épidermiques particuliers au voisinage de l'aisselle des feuilles, mais en dehors cependant du point où se forment normalement les bourgeons.

Ces particularités sont surtout fréquentes chez la *L. striata* D. C. et la *L. dalmatica* Mill. cultivés sous lumière artificielle faible (1500 lx), mais elles existent aussi chez la *L. bipartita* Willd, lorsque l'éclairage est plus intense (5 000 lx). Par contre, elles sont exceptionnelles sur des plantes cultivées à la lumière solaire directe.

Souvent l'évolution se réduit à une ou deux cloisons supplémentaires dans une cellule. Mais parfois les mitoses sont plus nombreuses et le petit massif cellulaire produit (fig. 1) rappelle beaucoup les premiers stades de la formation d'un bourgeon sur une bouture de feuille (Begonia, par exemple).

On connaît, d'autre part, le grand rôle joué par l'épiderme dans la genèse des bourgeons chez les Linaires : les bourgeons hypocotylaires (¹) et de nombreux bourgeons axillaires provenant ou non de la dédifférenciation d'une aisselle vide (²), (³), (⁴) sont d'origine purement épidermique.

Nous nous sommes donc demandée si ces cloisonnements extraaxillaires ne représentaient pas les premiers stades d'un bourgeonnement très tôt inhibé. Cette hypothèse était d'ailleurs renforcée par le fait qu'on n'observe

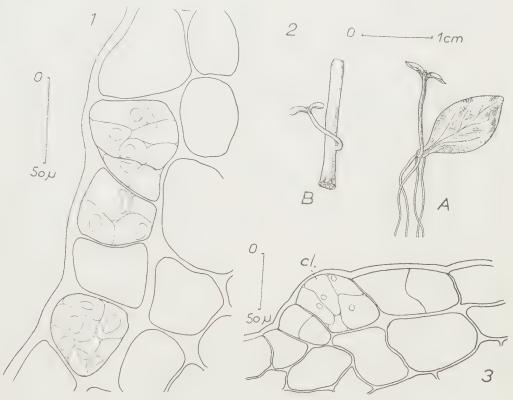


Fig. 1. — L. bipartita Willd : cloisonnements épidermiques sur le limbe à 2 mm environ de l'aisselle.

Fig. 2. — L. striata D. C. : boutures de feuille (A) et de tige (B) ayant engendré un bourgeon. Seul le limbe possède un pouvoir rhizogène.

Fig. 3. — L. striata D. C.: coupe longitudinale dans un pétiole après bouturage. Les cloisonnements épidermiques (Cl) représentent les premiers stades du développement d'un bourgeon. Ils sont semblables à ceux représentés dans la figure 2.

jamais ces mitoses supplémentaires en même temps qu'un axillaire bien développé. Elles vont au contraire toujours de pair avec des aisselles vides ou de très petites ébauches épidermiques assez éloignées d'elles.

Nous avons donc cherché à bouturer des feuilles et des entre-nœuds isolés. Il s'agissait de savoir si ces organes pouvaient donner naissance à des bourgeons de néoformation et, dans l'affirmative, si ces jeunes tiges étaient d'origine épidermique.

Sectionnés à 1,5 mm environ des aisselles, limbes et segments de tige étaient disposés, soit sur du papier filtre, soit sur du sable humide dans des boîtes transparentes en matière plastique maintenues sous un éclairage artificiel de 6 000 lx (jour d'une durée de 16 h). Plusieurs essais ont été réalisés avec des résultats concordants. Les espèces utilisées étaient les L. bipartita Willd, striata D. C., dalmatica Mill, oulgaris Mill.

1° Au bout de deux semaines environ des racines apparaissent à l'extrémité des limbes et parfois au pôle radiculaire des entre-nœuds. Elles sont peu nombreuses (une à quatre) et peuvent être ou non précédées par un volumineux cal de cicatrisation. Puis, après un nouveau laps de temps variant de 10 à 40 jours, des bourgeons se développent à leur tour. Chaque bouture en porte un ou, plus rarement, deux. Ils sont le plus souvent insérés entre les racines, mais peuvent aussi s'en éloigner notablement (fig. 2 B). Ces jeunes plantes néoformées ont pu être repiquées en pot et ont engendré des Linaires normales fleurissant et fructifiant.

2° Des fixations faites peu après la sortie des racines nous ont permis, après coupes en série (5 μ) et coloration par la méthode de Sharman (5), d'observer le mode d'initiation des bourgeons. Comme on pouvait le penser, ils sont d'origine épidermique et les premiers stades sont identiques à certains cloisonnements extra-axillaires décrits ci-dessus (fig. 3). Il est donc raisonnable de conclure que le pouvoir caulogène de l'épiderme des Linaires n'est pas localisé aux hypocotyles et aux aisselles foliaires, comme on aurait pu le croire à la suite de nos précédentes observations (¹), (²), (³), mais qu'il s'étend au contraire à toute la plante. Certes, nous n'avons pu observer directement la transformation en tiges feuillées des cellules recloisonnées qui existent normalement sur les tiges et les feuilles, mais les images des néoformations sur les boutures leur sont trop semblables pour qu'on puisse envisager qu'il s'agisse de deux phénomènes différents.

Il est bon de souligner aussi que la majorité des recloisonnements extraaxillaires existent sur les espèces (L. striata, L. dalmatica, L. vulgaris) qui, dans la nature, possèdent de nombreux bourgeons axillaires normaux, mais qu'ils apparaissent uniquement lorsque ces bourgeons sont, dans une large proportion, supprimés par des conditions de culture très spéciales (lumière de faible intensité). On peut évidemment penser qu'il y a un lien de cause à effet entre cette inhibition et l'existence des mitoses particulières signalées ici. Mais cette hypothèse n'explique pas pourquoi d'autres espèces (L. chalepensis, par exemple) qui montrent toujours de nombreuses aisselles vides (3) ne semblent pas présenter ces cloisonnements.

<sup>(\*)</sup> Séance du 16 février 1959.

- (1) M. CHAMPAGNAT, Ann. Sc. Nat. Bot., 2° série, 1951, p. 121.
- (2) M. CHAMPAGNAT, Comptes rendus, 236, 1953, p. 963.
- (3) M. Champagnat, Comptes rendus, 240, 1955, p. 1264.
- (1) M. Champagnat, Comptes rendus, 246, 1958, p. 153.
- (5) B. C. SHARMAN, Stain Techn., 18, 1943, p. 105.

(Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — Transformation de l'apex végétatif de Nicotiana tabacum L. (variété white burley) en apex inflorescentiel. Note de M<sup>ne</sup> Janine Bonnand, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'activité mitotique, dans l'apex inflorescentiel de N. tabacum L. est principalement latérale, bien qu'aucune zonation ne soit, en général, visible. Bractées, bourgeons inflorescentiels et sépales de la fleur terminale, répartis sur deux hélices, sont issus de l'activité d'un méristème latéral, continuation de l'anneau initial végétatif.

L'inflorescence de N. tabacum L. est une grappe de cymes généralement unipares. L'axe de cette grappe, qui prolonge l'axe végétatif, s'achève par une fleur terminale; il porte 10 à 15 bractées qui peuvent être réparties, chez la plante adulte, sur deux hélices prolongeant les hélices foliaires. Chaque bractée axille une cyme. La transformation de l'apex végétatif en apex inflorescentiel a fait l'objet d'une étude ontogénique qui a permis de montrer les faits suivants :

- 1. Au cours de la phase végétative, l'anneau initial est nettement mis en évidence tant par les caractères cytologiques et histochimiques (fig. 1) que par les caractères dynamiques [activité mitotique principalement latérale (fig. 7)]. A la fin de la phase végétative (fig. 2, 2 bis), la zonation a presque disparu (1). Mais les relevés de mitoses montrent que l'activité mitotique, devenue plus importante dans la région centrale ou « méristème d'attente », est cependant prédominante dans les régions latérales (fig. 8).
- 2. Lors de la phase inflorescentielle, s'édifient, très rapidement, 10 à 15 bractées; à leur aisselle se développent précocement de volumineux bourgeons qui seront chacun à l'origine d'une cyme. Les figures 3 et 3 bis représentent un apex lors de la phase inflorescentielle; les changements de forme et de structure amorcés dès la fin de la phase végétative sont accentués : la convexité de l'apex a augmenté, la zonation a totalement disparu. Cependant, l'activité mitotique paraît inchangée : elle reste prédominante dans les régions latérales, bien que le méristème d'attente semble manifester une activité légèrement supérieure à celle observée au cours de la phase végétative (fig. 9).

Ces caractères peuvent être observés jusqu'à la formation de la fleur terminale (fig. 4, 4 bis et 10), les seuls changements notables étant une

augmentation de la convexité de l'apex et une importante diminution de son diamètre. A l'aisselle des bractées, les bourgeons inflorescentiels naissent de plus en plus tôt et leur développement est de plus en plus rapide : les derniers bourgeons inflorescentiels naissent en même temps que leur bractée (fig. 4 et 4 bis); ils sont déjà de volumineux primordiums lorsque le premier sépale de la fleur terminale apparaît (fig. 5 et 5 bis).

3. Le développement des bourgeons inflorescentiels débute lorsque le premier sépale de la fleur terminale apparaît. Lorsque les cinq sépales, nés successivement, sont visibles (fig. 6) (ils peuvent être alors répartis, comme les bractées, sur deux hélices prolongeant les deux hélices foliaires), la totalité des bourgeons inflorescentiels montre des signes d'organogénèse. Le développement des cymes latérales commence.



Fig. 7, 8, 9 et 10. — Superpositions des relevés de mitoses de sept coupes longitudinales axiales. Fig. 7: Phase végétative. Fig. 8: Fin de la phase végétative. Fig. 9: Phase inflorescentielle. Fig. 10: Formation de la dernière bractée.

En conclusion, l'activité mitotique est prédominante dans les régions latérales de l'apex, que celui-ci édifie des feuilles ou des bractées. Le temps nécessaire à l'édification de ces bractées est extrêmement court (²); ce fait pourrait peut-être expliquer la répartition homogène des acides ribonucléiques dans l'apex (³): l'augmentation de leur teneur dans le méristème d'attente précéderait de très peu l'activité organogène de celui-ci.

Deux interprétations principales ont été données sur le fonctionnement du méristème apical dans la grappe : les bractées et les bourgeons floraux sont issus de l'activité du méristème d'attente (\*); les bractées et les bourgeons floraux sont issus de l'activité de l'anneau initial qui aurait changé de fonction et serait devenu inflorescentiel (5). Il paraît logique, dans le cas présent, d'attribuer la naissance des bractées, des bourgeons qu'elles axillent et des sépales de la fleur terminale, à l'activité d'un tel anneau; sans doute n'est-il pas, en général, visible sur les coupes histologiques mais son activité est manifeste. L'étude morphologique montrant la possibilité de tracer deux hélices situées sur les prolongements des deux hélices foliaires confirme cette interprétation. La diminution de taille de l'apex serait due au fait que la régénération devient incomplète : les plasto-

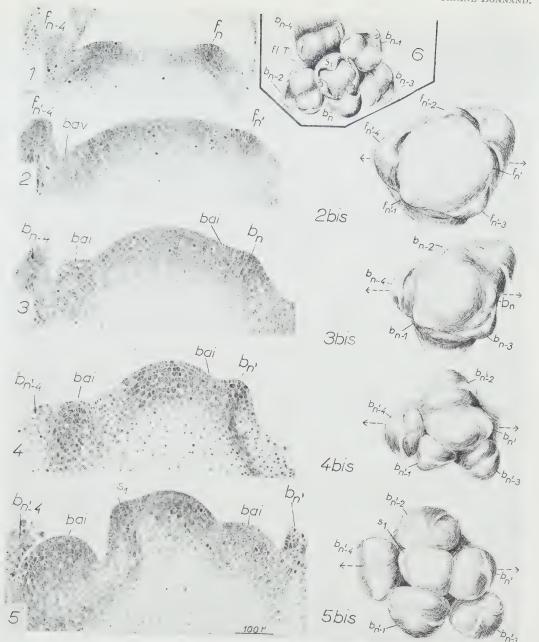
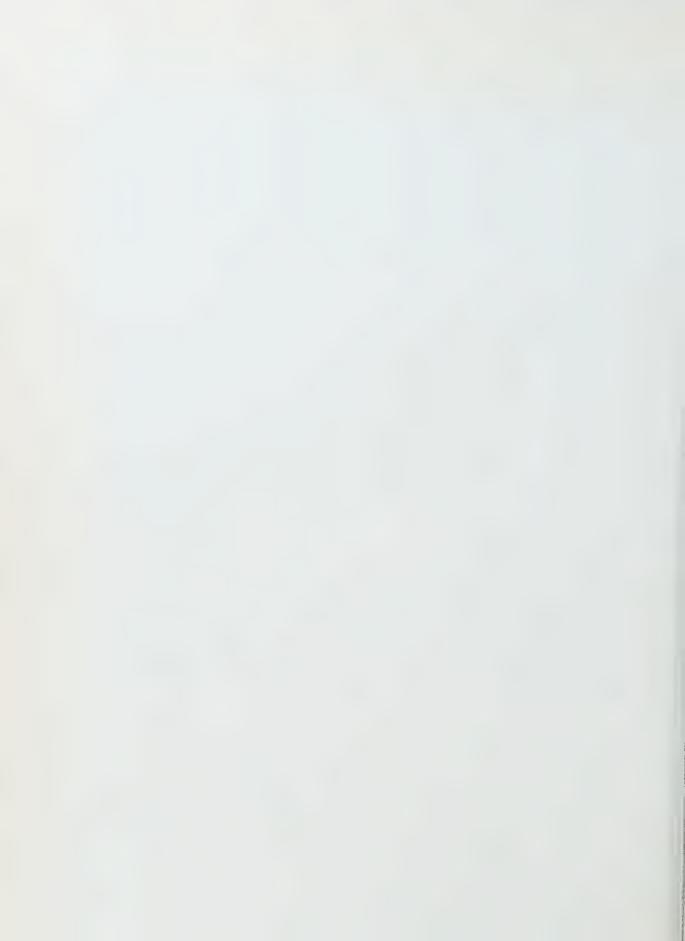


Fig. 1, 2, 3, 4 et 5. — Coupes longitudinales de l'apex de N. tabacum L. traité suivant la méthode de Brachet, Fig. 1: Phase végétative, Fig. 2: Fin de la phase végétative, Fig. 3: Phase inflorescentielle. Fig. 4 : Formation de la dernière bractée. Fig. 5 : Formation du premier sépale de la fleur terminale.

Fig. 2 bis, 3 bis, 4 bis et 5 bis. — Aspect morphologique, vu à la loupe, des apex étudiés en 2, 3, 4 et 5. Le sens de la flèche indique l'orientation des coupes (G imes 95).

Fig 6 bis. — Développement des bourgeons inflorescentiels (G  $\times$  50).

f, feuille; b, bractée; b. a. v., bourgeon axillaire végétatif; b. a. i., bourgeon axillaire inflorescentiel; S, sépale, fl. T., fleur terminale.



chrones étant alors très courts, l'anneau, qui n'a plus le temps de se régénérer entièrement, s'amenuise progressivement. On remarque, d'autre part, une importante diminution de la largeur du méristème médullaire, sans doute également en relation avec ce changement de taille.

- (1) A. FARDY, J. CUZIN et D. SCHWARTZ, Ann. Inst. Exp. Tabac Bergerac, 1, no 4, 1953.
- (²) 15 bractées sont édifiées en 8 à 15 jours alors que les 30 à 40 feuilles sont formées en 5 à 7 mois.
- (3) Parfois cependant, une zonation a pu être observée dans l'apex, avant la naissance du premier sépale de la fleur terminale.
  - (3) A. LANCE et P. RONDET, Comptes rendus, 245, 1957, p. 712.
- (5) M. Hadj Moustapha, Comptes rendus, 245, 1957, p. 710; G. Bersillon, ibid., 245, 1957, p. 1455; R. Phelouzat, ibid., 245, 1957, p. 2525.

(Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — Sur les anomalies foliaires apparues chez quatre espèces à feuilles composées après traitement par l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique. Note de M. Philippe Levacher, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les anomalies foliaires apparues chez les quatre espèces sont tout à fait comparables. Elles peuvent être ramenées à trois types : réduction dans le mode de division de la feuille; augmentation du nombre des folioles; diminution des dimensions du limbe, surtout en largeur.

Les expériences ont porté sur une Rosacée : la Pimprenelle (Poterium sanguisorba L.), et sur trois Ombellifères : le Céleri (Apium graveolens L.), la Carotte (Daucus carota L.) et le Cerfeuil (Anthriscus cerefolium Hoffm.). Les plantes, cultivées en serre, ont reçu des pulvérisations de 2.4-DPA (solution aqueuse, à la concentration 10<sup>-4</sup>, du sel de sodium de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique), lorsqu'une à trois feuilles étaient extérieurement visibles.

Les quatre espèces se sont montrées sensibles au traitement. Les feuilles anormales, prélevées sur des pieds traités, seront comparées avec les feuilles normales de pieds témoins (fig. 1, 5, 9 et 13).

La Pimprenelle (fig. 1 à 4). — On trouve, parmi les feuilles anormales apparues :

— des feuilles dont le nombre de folioles est réduit; leur limbe est souvent plus large que celui des folioles normales et peut présenter des décurrences sur un pétiole élargi et épaissi; parfois, à l'extrémité d'un même pétiolule, on voit comme deux limbes foliolaires étroitement accolés; la réalisation la plus achevée de cette anomalie est fournie par des feuilles dont le long pétiole porte un limbe unique, à nombreuses denticulations marginales (fig. 2);

— à l'opposé, des feuilles à très nombreuses folioles, anormalement réparties sur un large pétiole (fig. 3), qui, à sa base, s'enroule autour de

l'axe sur plus d'un tour;

- enfin, des feuilles dont les folioles, altérées dans leur forme par une réduction surtout en largeur du limbe, ne présentent aucune modification dans leur mode de division, dans leur nombre, ni dans leur répartition sur le pétiole (fig. 4).



Fig. 1 à 4 : Poterium sanguisorba L. — Fig. 5 à 8 : Apium graveolens L. — Fig. 9 à 12 : Daucus carota L. — Fig. 13 à 16 : Anthriscus cerefolium L. — Fig. 1, 5, 9 et 13 : Feuilles normales de pieds témoins. — Les autres figures : feuilles anormales de pieds traités. Explications dans le texte.

Le Céleri (fig. 5 à 8). — Ici encore, on trouve :

- des feuilles à divisions foliolaires plus ou moins estompées. La figure 6 représente une feuille à limbe unique;
  - des feuilles où la répartition des folioles est anormale (fig. 7);
- des feuilles où, sans que le mode de division soit altéré, la largeur du limbe est nettement diminuée (fig. 8).

La Carotte (fig. 9 à 12). — Les réactions sont de même nature que

précédemment. Les figures 10, 11 et 12 donnent trois aspects de feuilles modifiées, choisis comme les plus caractéristiques de chaque type d'anomalie; on note que :

— la feuille de la figure 10 a un nombre normal de folioles; ici, c'est le système de division foliolaire qui est considérablement simplifié;

— le pétiole de la feuille de la figure 11 forme un tube, entre sa partie très élargie à nombreuses folioles et la tige;



— la feuille de la figure 12, avec son limbe réduit, peut évoquer l'aspect d'une feuille immergée de plante aquatique.

Le Cerfeuil (fig. 13 à 16). — Les anomalies observées se rattachent encore aux types décrits :

- la figure 14 représente une feuille dont le nombre de folioles est normal, mais où, comme chez la Carotte (fig. 10), les divisions foliolaires sont particulièrement condensées. Un aspect un peu différent de cette même anomalie est donné par la figure 15 : la réduction, ici, porte sur les indentations des folioles de deuxième ordre;
  - la feuille de la figure 16 est du type à limbe rétréci.

Chez le Cerfeuil comme chez la Carotte, dont le système de division du limbe est très poussé, on n'a pas constaté, dans les conditions des expériences, la formation de feuille à limbe unique.

En résumé, appliqué à des plantes à feuillage composé, le 2.4-DPA a provoqué l'apparition de feuilles malformées, où l'on peut distinguer, quelle que soit l'espèce considérée, trois types différents d'anomalies. Des formes intermédiaires entre ces types ont également été observées. L'analyse détaillée et l'interprétation des diverses anomalies n'ont pas été abordées ici.

(Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — Action de la kinétine et de la thiokinétine sur la division et l'élongation cellulaires dans les racines d'Allium sativum L. Note (\*) de M. Guy Deysson, présentée par M. René Souèges.

La kinétine et la thiokinétine présentent une activité identique vis-à-vis des racines d'Allium sativum L. Aucun effet stimulant n'a pu être obtenu; par contre, au-dessus de 10<sup>-10</sup> M, on observe une forte inhibition de croissance qui résulte à la fois d'une diminution de l'activité mitotique et d'une inhibition de l'élongation cellulaire.

Dans une Note récente (3), j'ai indiqué que la kinétine, dérivé de l'adénine isolé par Miller, Skoog, von Saltza et Strong, exerce une action stimulante importante sur la croissance de la Lentille d'eau et que la thiokinétine présente une activité égale. Je rapporterai ici le résultat de recherches cytologiques sur l'activité de ces deux composés vis-à-vis des méristèmes radiculaires d'Allium sativum L.

Guttman (²), dans une étude de l'action de la kinétine sur les racines d'Allium Cepa L., a décrit un blocage de la croissance des racines lorsque la concentration est supérieure à 5.10<sup>-6</sup> M. Au-dessous, on observe déjà, d'après cet auteur, un ralentissement de croissance avec une légère élévation de l'index mitotique; celle-ci, à la suite d'une discussion purement théorique, est interprétée comme traduisant à la fois un raccourcissement de l'interphase et un allongement de la durée de la mitose.

J'ai tout d'abord effectué une série d'expériences afin de rechercher si la kinétine et la thiokinétine peuvent exercer une influence stimulante sur la croissance des racines d'Ail. A cet effet, des bulbes possédant des racines de 10 à 20 mm ont été placés sur des solutions de ces composés dans le liquide de Knop au demi et l'allongement des racines a été mesuré chaque jour. Les résultats suivants, correspondant à l'allongement moyen en cinq jours (en millimètres), montrent qu'aucune influence significative de la kinétine n'a été enregistrée.

	militari,					
Témoin.	$10^{-10}\mathrm{M}$ .	$10^{-12}\mathrm{M}$ .	10 <sup>-14</sup> M.	10 <sup>-16</sup> M.		
189	194	206	202	185		

Il faut signaler que les racines plongées dans les solutions de kinétine ont souvent tendance à se recourber, comme l'avait déjà observé Guttman. La série d'expériences effectuées avec la thiokinétine conduit au même résultat.

		Thiokinétine.						
Témoin.	10 <sup>−10</sup> <b>M</b> .	$10^{-12}\mathrm{M}$ .	$10^{-14}  \mathbf{M}$ .	$10^{-16} \mathrm{M}$ .				
188	176	192	167	155				

D'autres expériences ont été faites en utilisant des racines isolées, mesurant 5 mm, placées dans du liquide de Knop dilué au demi, glucosé à 2 % et additionné de concentrations variables de kinétine ou de thiokinétine. En 24 h, l'allongement moyen de ces racines isolées est de l'ordre de 1 mm et aucune différence significative n'est observée entre les divers lots.

Au-dessus de 10<sup>-10</sup> M, la kinétine et la thiokinétine exercent une influence inhibitrice sur la croissance des racines. C'est ainsi, par exemple, qu'avec la concentration de 10<sup>-8</sup> M des bulbes mis en expérience dès le début de la germination présentent, après quatre jours, des racines dont la longueur est environ moitié moindre que celles du lot témoin (longueur moyenne : témoin, 20 mm; kinétine 10<sup>-8</sup> M, 10 mm; thiokinétine 10<sup>-8</sup> M, 8 mm) et l'inhibition de la croissance reste du même ordre de grandeur les jours suivants. Cependant, l'examen cytologique des méristèmes montre que les mitoses, toutes normales, sont à peine moins nombreuses que chez les témoins. Après 10 jours de traitement, par exemple, les résultats moyens suivants ont été obtenus dans les numérations (chaque nombre correspond à la moyenne entre deux méristèmes, pour lesquels les résultats trouvés sont d'ailleurs très voisins).

(m	ex mitotique itoses pour		Wátanhagas	Anaphases.	Tálanhasas
	00 cellules).	Prophases.	Métaphases.	*	Télophases.
Témoin		50, 2	15,6	14,4	25,8
Kinétine	96,5	47,2	12,5	13	23,8
Thiokinétine	99,5	49,5	13,5	13,5	23

Il y a donc un contraste net entre l'action inhibitrice importante exercée sur la croissance de la racine et l'aspect cytologique qui révèle seulement une très légère diminution de l'index mitotique, sans modification des proportions des divers stades. Pour déterminer la raison de l'inhibition de la croissance, j'ai utilisé, dans les conditions suivantes, une technique préconisée par Gautheret (3). Le cinquième jour de l'expérience, des repères à l'encre de Chine ont été marqués, à 2 mm de l'extrémité, sur 12 racines du lot témoin et 12 racines du lot traité par la kinétine à 10<sup>-8</sup> M; d'autre part, 12 autres extrémités radiculaires provenant du lot témoin et mesu-

rant 2 mm ont été fixées immédiatement. Après 24 h, toutes les racines ont été sectionnées au niveau du repère, fixées, incluses, coupées longitudinalement et colorées (l'inclusion a été conduite selon Gautheret : déshydratation dans des solutions alcooliques de concentrations croissantes, par seuils de 10°, imprégnation par le salicylate de méthyle et inclusion en parassine molle, fondant à 45° C; l'épaisseur des coupes était de 20 \mu). La longueur movenne des racines du témoin, à partir du repère, était de 6.4 mm (allongement : 4.4 mm) et celle des racines traitées par la kinétine, de 3,4 mm (allongement : 1,4 mm). Sur chaque coupe, on a compté le nombre des cellules le long d'une file parallèle à l'axe de la racine et située dans la zone interne du périblème (chaque résultat est la moyenne d'au moins cinq déterminations et on a calculé la valeur moyenne pour l'ensemble des racines d'un même lot). On obtient ainsi 82 cellules pour le témoin prélevé au début de l'expérience, 117 cellules pour le témoin prélevé 24 h plus tard (soit une augmentation de 35) et 92 cellules pour les racines traitées par la kinétine (soit une augmentation de 10 seulement). D'autre part, la longueur des cellules du périblème voisines du niveau de la section a été mesurée dans tous les cas et les moyennes ont été déterminées. Chez le témoin du début de l'expérience, la longueur moyenne des cellules est de 30 \mu; chez le témoin prélevé 24 h plus tard, les cellules correspondantes mesurent en moyenne 140 \mu (soit une élongation de 110 \mu); chez les racines traitées par la kinétine, cette longueur n'est que de 110 \mu (soit une élongation de 80 \mu seulement).

Cette expérience permet de conclure que l'action inhibitrice constatée sur la croissance résulte à la fois d'une diminution de l'activité mitotique et d'une inhibition de l'élongation cellulaire. La diminution de l'activité mitotique ne s'accompagnant que d'une diminution très faible de l'index mitotique, la durée de la mitose doit être légèrement allongée.

(\*) Séance du 16 février 1959.

(1) G. Devsson, Comptes rendus, 248, 1959, p. 841.

(2) R. GUTTMAN, Chromosoma, 8, 1956, p. 341.

(3) R. J. GAUTHERET, Thèse Doct. Sciences, Paris, 1935.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Modifications cytologiques provoquées par le « Myleran » dans des fibroblastes et myoblastes cultivés in vitro. Note de MM. Jacques Frederic, Maurice Chèvremont et Edgard Baeckeland, présentée par M. Robert Courrier.

La cellule intercinétique ne paraît pas présenter de lésions avant la première division. Le « Myleran » n'agirait que si les chromosomes sont dans un état déterminé; leur altération (cassures, encoches, pertes de substances, etc.) entraîne alors certaines modifications visibles dans la cellule intercinétique (noyaux géants, noyaux accessoires, grains d'ADN intracytoplasmiques, etc.).

Poursuivant une série de recherches entreprises par l'un de nous (M. Chèvremont) sur le déterminisme de la mitose et le mécanisme d'action de substances antimitotiques, nous avons étudié les effets d'une substance du groupe des agents alkylants, le 1.4-diméthylsulfonoxybutane ou « Myleran » [(¹) à (³), etc.]. Des fibroblastes et myoblastes d'embryons de poulet ont été cultivés in vitro, selon nos techniques habituelles, pendant quelques heures à 12 jours en présence de « Myleran » (concentrations finales de M/1000 à M/20 000). En général, la substance a été ajoutée dès l'explantation. Nous avons étudié, à très fort grossissement et le plus souvent sur microphotographies agrandies, des cellules examinées vivantes en contraste de phase, fixées et traitées par la réaction de Feulgen ou par celle de Gomori ou encore colorées par l'hématoxyline ferrique. Dans l'ensemble, nos observations peuvent, jusqu'ici, se résumer comme suit.

D'une manière générale, la croissance des cultures ne paraît pas très affectée pendant les premiers jours, mais, progressivement, elle diminue et finit par être très faible. Les altérations morphologiques dues au « Myleran » s'observent à la fois dans les mitoses, plus particulièrement au niveau des chromosomes, et dans les cellules intercinétiques.

A. Mitose. - Les altérations chromosomiques semblent bien ne se manifester qu'à partir de la prométaphase, lorsque les chromosomes ont leur forme et leur volume caractéristiques. La prophase proprement dite (tout au moins la première qui a lieu, pour une cellule donnée, depuis l'addition de la substance) paraît se dérouler de manière normale et les filaments chromosomiques y ont l'aspect habituel. Tout se passe comme si les altérations ne pouvaient se produire que lorsque les chromosomes sont déjà constitués et à un état déterminé (celui qu'ils ont au moment de la prométaphase et de la métaphase). Ces altérations, de différents types, sont nettes pour les doses de M/1000 et M/5 000; elles affectent plusieurs chromosomes dans une même cellule. Des cassures de chromosomes sont fréquentes; elles sont semblables à celles déjà obtenues avec d'autres substances [(6) à (7), etc.]. Nous avons précisé qu'avec le « Myleran », ces cassures peuvent affecter aussi bien un chromosome non encore dédoublé de manière visible que les deux chromatides à la fois d'un même chromosome déjà dédoublé (a, fig. 1); elles peuvent aussi n'affecter qu'une seule de ces deux chromatides, soit en son extrémité (b, fig. 1), soit sur une partie seulement de sa longueur (c, fig. 1). Très souvent, il y a perte de substance portant sur une partie seulement de l'épaisseur de la chromatide et se présentant sous la forme d'un départ, hors de celle-ci, de sortes de grains. Ces derniers, positifs à la réaction de Feulgen et à celle de Gomori, sont de tailles diverses mais très souvent à la limite de la visibilité. Le chromosome ainsi altéré apparaît alors comme « encoché » (d, fig. 1) en un ou plusieurs endroits d'une seule ou de ses deux chromatides, symétriquement ou non. Ces grains se retrouvent fréquemment hors de la zone fusoriale ou même assez loin dans le cytoplasme. Signalons encore que les deux chromatides d'un chromosome déjà dédoublé ont une tendance nette à se séparer prématurément; enfin, on observe la présence de « ponts » (e, fig. 1) entre chromosomes entiers ou fragmentés, formant ainsi des groupes complexes. Dans les mitoses de cultures ayant subi plusieurs repiquages en présence de « Myleran », les chromosomes prennent souvent

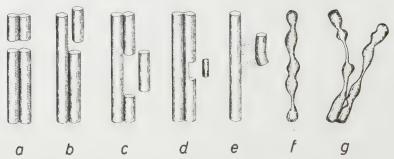


Fig. 1. — Dessins schématiques inspirés de microphotographies agrandies, représentant quelques types d'altérations chromosomiques dues au « Myleran » (explications dans le texte).

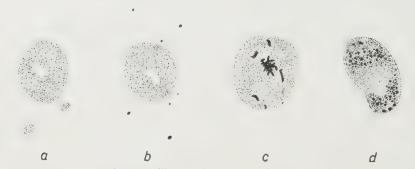


Fig. 2. — Dessins schématiques inspirés d'images fournies par la réaction de Feulgen dans des cellules traitées vivantes par du « Myleran ». Sont représentés ici quatre noyaux ainsi que des localisations anormales d'ADN sous forme de deux micronucléi (en a) ou de grains intracytoplasmiques (en b); les limites cellulaires ne sont pas indiquées.

une forme irrégulière (f, fig. 1), dissemblable pour les deux chromatides (g, fig. 1). En outre, le nombre des éléments chromosomiques est parfois augmenté, vraisemblablement à cause des fragmentations qui se sont produites. Les petits grains décrits plus haut et qui ne sont pas fixés au fuseau, parfois aussi un chromosome altéré, ou un fragment, ne participent pas à l'anaphase et semblent bien rester là où ils sont dans le cytoplasme. Ainsi donc, une répartition inégale de matériel chromatique se produit vraisemblablement du point de vue quantitatif et du point de vue qualitatif puisque les deux chromatides d'un même chromosome pouvaient avoir été altérées inégalement avant l'anaphase.

B. Cellules intercinétiques. — Alors que les altérations chromosomiques

se manifestent dès les premières mitoses après l'explantation, les anomalies visibles dans les cellules intercinétiques ne se manifestent qu'assez tardivement; en outre, leur *fréquence* et leur *intensité* augmentent avec le temps, notamment au cours des repiquages successifs. Ces anomalies morphologiquement décelables sont notamment les suivantes :

1º Noyau particulièrement volumineux. Inexistantes ou très peu nombreuses au début, ces cellules deviennent fréquentes après quelques repiquages. Cytoplasme augmenté de volume; chondriome particulièrement abondant et d'aspect normal.

2° Un ou plusieurs petits noyaux accessoires, à côté d'un noyau d'apparence normale (a, fig. 2). Se forment vraisemblablement à partir d'un chromosome ou d'un fragment chromosomique, séparé des autres au cours de la télophase.

3° Dans un certain nombre de cellules, granulations particulières de taille variable (b, fig. 2) mais souvent petites, à la limite de la visibilité. Positives à la réaction de Feulgen et à celle de Gomori, elles proviennent vraisemblablement de l'atteinte de chromosomes.

4° Moins souvent, éléments inhabituels en forme de bâtonnets ou de grains, à l'intérieur même de certains noyaux intercinétiques (c et d, fig. 2). Ils sont positifs à la réaction de Feulgen et à celle de Gomori; parfois, ils ressemblent fortement à des chromosomes ou à des fragments chromosomiques, simples ou même dédoublés (c).

Ces altérations des cellules intercinétiques paraissent bien être la conséquence d'accidents chromosomiques ayant eu lieu au cours de la ou des mitoses précédentes.

(1) A. Haddow et G. M. Timmis, Lancet, 264, 1953, p. 207.

(4) A. Haddow et G. M. Timmis, Acta Unio Internat. Contra Cancrum, 7, 1951, p. 469-471.

(\*) W. C. J. Ross, Advanc. Cancer Res., 1, 1953, p. 397-450.

(1) A. G. Galton, Lancet, 264, 1953, p. 208-212.

(5) A. G. Galton, Advanc. Cancer Res., 4, 1956, p. 73-112.

(6) A. F. W. Hughes et H. B. Fell, Quart. J. microsc. Sc., 90, 1949, p. 37-55.

(1) J. J. Biesele, Mitotic poisons and the Cancer problem, Elsev. Publish. Cy, 1958, p. 87.

(\*) P. Sentein, Arch. Biol., 68, 1957, p. 581-632.

(Institut d'Histologie, Université de Liège.)

PHYSIOLOGIE. — Effet du malonate et du dinitrophénol sur la respiration de coupes d'encéphale de Rat adulte, de Rat en croissance et de Hamster adulte. Note de M. Charles Kayser, présentée par M. Léon Binet.

L'hibernant réveillé présente certains caractères communs avec les mammifères nouveau-nés et au cours des premiers jours de leur vie

extra-utérine: ils ont une thermorégulation chimique bien développée et une thermorégulation physique insuffisante (Kayser, 1939; Ginglinger et Kayser, 1929) (1); ils supportent une anoxie considérable (Hiestand et coll., 1950; Edwards, 1924) (2), ils résistent à des hypothermies expérimentales beaucoup plus profondes que les mammifères adultes (Adolph et Lawrow, 1951; Adolph, 1948) (3).

Chesler et Himwich (1944) (4) voient que la glycolyse prend une part plus importante dans les manifestations énergétiques de l'encéphale du raton en bas âge que chez l'adulte. Ils pensent voir dans cette manifestation la cause de la résistance très grande des ratons à l'anoxie.

Nous avons repris ces recherches en nous inspirant de celles de Tyler (1942) (5) qui utilise le malonate (0,01 M) comme inhibiteur des oxydations et de celles de Locker (1958) (6) qui utilise le dinitrocrésol dans ses recherches concernant l'effet de la température sur l'intensité de la respiration de coupes de tissus d'homéothermes et de poikilothermes.

Nous avons étudié la respiration de coupes d'encéphale (cortex) à l'aide de la méthode de Warburg; le liquide de suspension est le liquide Krebs II avec glucose. Cinq fioles servent de témoins, cinq sont utilisées pour étudier l'effet du malonate (0,01 M), cinq enfin servént à étudier la respiration quand on a ajouté au liquide de Krebs du dinitrophénol (10 -6 M).

Les résultats obtenus sur le Rat en croissance sont des plus nets.

Tableau 1.

Esse du malonate et du dinitrophénol sur l'intensité réciproque de coupes d'encéphale de ratons en croissance.

			~	
Age.	des témoins $(\mu I O_2/mg/h)$ $(tissu frais).$	en présence de malonate.	des témoins.	en présence de dinitrophénol (µl O <sub>2</sub> /mg/h) (tissu frais).
r- 5 jours	0,623 (5)	0,644	0,738 (4)	1,185
6-10 »	0.0	0,823	0,946 (5)	1,407
12-16 »	1,460 (6)	0,918	1,341 (5)	1,951
17-32 »	1,723 (12)	1,082	1,692 (13)	2,638
Adulte (t an)	1,414 (9)	0,859	1,432 (6)	2,424

Consommation d'oxygène

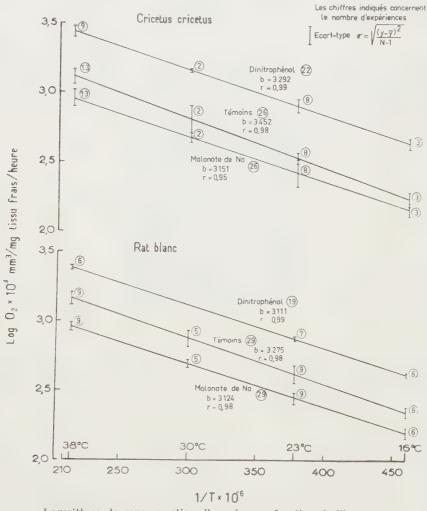
Les chissres entre parenthèses indiquent le nombre des expériences.

Ces chiffres montrent que le malonate déprime beaucoup moins la respiration des coupes d'encéphale jusqu'au 10<sup>e</sup> jour que plus tard, tandis que l'effet du dinitrophénol est le même chez le jeune et l'adulte.

Chez le Hamster nous avons opéré à des températures différentes de 38 à 16° C (fig. 1). Il apparaît que le malonate déprime moins la respiration des coupes d'encéphale de Hamster que celle des coupes d'encéphale de

Rat et que le dinitrophénol augmente plus la respiration chez le Hamster que chez le Rat.

L'inclinaison des droites ne diffère pas statistiquement; mais la distance est statistiquement différente chez le Hamster par rapport au Rat (t=5,03 pour le malonate et t=11,1 pour le cas du dinitrophénol).



Logarithme de consommation d'oxygène en fonction de l'inverse de la température absolue.

L'encéphale de Hamster adulte se comporte comme celui du raton nouveau-né vis-à-vis du malonate. L'effet du dinitrophénol distingue nettement la respiration de l'encéphale de Hamster de celle de Rat (augmentation de 120 % chez l'hibernant à 28° C et 7 % seulement chez le Rat). Mais la réaction du raton vis-à-vis du dinitrophénol est la même que celle du Rat adulte.

Conclusion. — Le raton et l'hibernant qui tous les deux résistent mieux à l'hypoxie que le Rat adulte présentent en commun une importance relative plus grande des processus glycolytiques dans les manifestations énergétiques de la substance cérébrale.

L'augmentation des oxydations des coupes d'encéphale par le dinitrophénol est la même chez le raton en croissance et chez le Rat adulte, elle

est plus forte chez le Hamster que chez le Rat.

(1) Ch. Kayser, C. R. Soc. Biol., 131, 1939, p. 525-527; A. GINGLINGER et Ch. Kayser,

Ann. Physiol., 5, 1929, p. 710-758.

(2) W. A. Hiestand, W. T. Rockhold, F. W. Stemler, D. E. Stulken et J. E. Wiebers, *Physiol. Zoöl.*, 23, 1950, p. 264-268; W. F. Edwards, *De l'influence des agents physiques sur la vie*, Crochard, Paris, 1824.

(3) E. F. Adolph, Amer. J. Physiol., 155, 1948, p. 366-377; E. F. Adolph et J. W.

LAWROW, Amer. J. Physiol., 166, 1951, p. 62-74.

- (5) A. Chesler et H. E. Himwich, Amer. J. Physiol., 141, 1944, p. 513-517.
- (\*) D. B. Tyler, Proc. Soc. exp. Biol., 49, 1942, p. 537-539.

(6) A. Locker, Experientia, 14, 1958, p. 226.

(Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine, Strasbourg.)

ENDOCRINOLOGIE. — Formation de triiodothyronine et concentration de monoiodotyrosine dans le tissu thyroïdien en état d'hyperfonctionnement. Note (\*) de M<sup>III</sup> Régine Cukier et M<sup>III</sup> Euphrosyne Triantaphyllidis, présentée par M. Robert Courrier.

Après ablation des deux lobes thyroïdiens, chez le Rat, l'isthme résiduel s'hypertrophie et présente tous les signes connus d'une intense stimulation hypophysaire. Dans les expériences présentes on met en évidence deux nouveaux effets de la stimulation hypophysaire : diminution du pourcentage de la monoiodotyrosine et augmentation de celui de la triiodothyronine.

L'hypothèse de la formation de la triiodothyronine (T<sub>3</sub>) par condensation oxydative d'une molécule de monotodotyrosine (MIT) et une de DIT (²) suppose une réactivité de la MIT inférieure à celle de la DIT; dans la thyroïde normale on trouve 3 mol de T<sub>4</sub> pour 1 mol de 353'T<sub>3</sub> lorsque le rapport MIT/DIT est égal à 1, alors que dans le cas d'une réactivité identique des deux précurseurs on aurait eu 1 mol de T<sub>4</sub> pour 1 mol de T<sub>3</sub>353', i mol de T<sub>3</sub>33'5' et 1 mol de diiodothyronine (T<sub>2</sub>)33'.

La réactivité de la MIT ne semble pas être modifiée par les variations du contenu en iode du régime : le rapport  $T_3/T_4$  varie proportionnellement au rapport MIT/DIT  $(^3)$ .

Nous avons recherché des conditions expérimentales dans lesquelles seul l'état fonctionnel de la thyroïde varie entre des groupes d'animaux

soumis à un régime identique; ces conditions sont réalisées dans le cas du moignon thyroïdien resté après thyroïdectomie subtotale (4).

L'hyperstimulation hypophysaire est évidente : la fixation d'iode marqué par milligramme de tissu et la vitesse de sécrétion sont 2-3 fois plus élevées pour les isthmes hypertrophiés que pour les témoins, la concentration en iode stable est 2 à 3 fois plus faible.

Dans une deuxième étape, l'injection de thyréostimuline (TSH) exogène est venue confirmer les résultats, en les amplifiant.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — MIT/DIT. — Le rapport MIT/DIT varie entre les témoins soumis aux deux régimes, étant plus élevé dans le cas du régime pauvre en iode. Pour le cas des isthmes, malgré la diminution de la teneur en iode du tissu thyroïdien, le  $rapport\ MIT/DIT\ est$ 



Fig. 1.

abaissé. Les différences sont très significatives statistiquement au meilleur seuil de P < 0,01. La différence est encore plus importante si l'on compare les isthmes des animaux thyroïdectomisés avec ceux des témoins. Après injection de TSH exogène, le rapport MIT/DIT baisse de moitié dans le cas du régime moyen.

 $T_3/T_4$ . — Le rapport  $T_3/T_4$  varie entre les témoins, parallèlement au rapport MIT/DIT. Il varie entre les témoins et les isthmes hypertrophiés, et les différences sont, très significatives statistiquement (P < 0,01). Après injection de TSH, le rapport  $T_3/T_4$  se rapproche de 1.

 $T_3/T_4/MIT/DIT$ . — Si l'on réduit les différences provenant du rapport MIT/DIT, le rapport  $T_3/T_4$  ne présente plus de différence entre les animaux soumis aux régimes différents : 0,31 et 0,27 pour les témoins; 0,72 et 0,6 pour les isthmes. Après injection de TSH ce rapport augmente considérablement, s'approche de 2, dans le cas du régime moyen.

La chromatographie en deux dimensions ne semble pas indiquer la présence d'iodothyronines autres que T<sub>3</sub> et T<sub>4</sub> en pourcentage appréciable. Les deux taches visibles sous la T<sub>4</sub> sur la figure 1 dont l'une corres-

		\ \\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	5 50 X						, , , ,			+126
	Id		0.0 50.0	0,88 0,12	0,95 0,55	0,81 0,53	0,57 0,45	0,83 0,55	0,63 0,31	0,48 0,31	0,73 0,44	20 1 83
ž	ISI.	A. B. A/B.	0,55 0,39	0,4740,35	0,6 0,45	0,5 0,45	1	0,59 0,33	0,45 0,24	0,38 0,3r 4 0,82	0,5 0,36	-30 - 63 + 130
12 AC	PH.	A. B. A/B,	I,0 0,2 0,2	1,4 0,24		1	ı	,35	0,98 0,3	0,71 0,24	1.15 0,27 0,5 0,36 0,	- 30 - 63
pft	This.		0,84 0,17 I,	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0,3	I, I 0, 32 I,	0,80 0,25 1,3	0,93 0,3	0,78 0,24 0,8	0,6 0,21 0,35	0.92 0.24	1
Ë		A. B. A/B.	0,88 0,25	0,8 0,2	0,9 0,24 1,23 0,23 0,23		0,76 0,23	0,85 0,29 0,34	9,38	0,54 0,19 0,35	0.78 0.23	1
RLT.	1	A. B. A/B.	0,7 0,24 0,34	0,7 \$ 0,32	0,66 0,2			0,78 0,25 0,32	0,56 0,22		0,31	1
après injection d'iode	radioactif	(ħ).	54	76	) †8	1 1/2	34	8	}	73	:	:
Temps après inject d'io d'io		Exp. (semaines).		2	111 3-4	IV 5-6	V 7	VIA 12	VI B 12	VI C 12	Moyennes	avec LT (°, 1,

E. régime contenant 300 gg d'iode par kilogramme; P, Régime contenant 30 gg d'iode par kilogramme; LT, lobes des animaux témoins; I, isthme des animaux après lobectomie; V, MIT/DiT; B, T/T].

pond à l'iodure produit par la déshalogénation en cours de chromatographie, ne représentent pas plus de 20 % de la tache initiale.

Discussion. — Dans le tissu thyroïdien en état d'hyperstimulation hypophysaire (isthme), le rapport MIT/DIT est diminué malgré la diminution de la concentration en iode; ce fait indique une diminution du rapport tyrosine/iode et résulterait de l'hypersécrétion de tyrosine sous forme de ses produits de condensation : les iodothyronines. L'hyperfixation qui, dans le cas de l'iode, compense en partie la sécrétion exagérée, ne se manifesterait pas avec la même efficacité en ce qui concerne la tyrosine.

Pour expliquer l'augmentation du rapport T<sub>3</sub>/T<sub>4</sub> on pourrait admettre, lors d'une intense stimulation hypophysaire, la déshalogénation élective en 5' de la T<sub>4</sub> (4), pourtant peu probable à l'état physiologique moyen; ou bien dans le cadre de l'hypothèse de la formation de T<sub>3</sub> par condensation oxydative de MIT + DIT, une augmentation considérable de la réactivité de la MIT.

Enfin, la similitude des résultats obtenus sur les thyroïdes (ou bien les isthmes) des animaux soumis à deux régimes dont la teneur en iode diffère d'un facteur 10, plaide en faveur de l'hypothèse selon laquelle la stimulation hypophysaire modérée résulte d'abord en une homogénéisation du fonctionnement thyroïdien (5); les caractéristiques physicochimiques de l'ensemble du tissu thyroïdien n'étant modifiées qu'à un degré supérieur de stimulation (différences entre isthmes et témoins).

- (\*) Séance du 16 février 1959.
- (1) H. A. LARDY et G. F. MALEY, Rec. Progr. in Horm. Res., 10, 1954, p. 129.
- (3) Leloup et F. Lachiver, Comptes rendus, 241, 1955, p. 509.
- (4) R. Cukier, E. Triantaphyllidis et M. Tubiana, Comptes rendus, 246, 1958, p. 2174.
- (°) E. TRIANTAPHYLLIDIS, Arch. Sc. Physiol., 12, 1958, p. 245.

(Laboratoire de Physique des Rayons X, 12, rue Lord-Byron, Paris, 8e et Laboratoire des Isotopes de l'Institut G. Roussy.)

ENDOCRINOLOGIE. — L'action de l'æstradiol et de la progestérone sur la gonade des Pulmonés. Note de M<sup>11e</sup> Régine Aubry, présentée par M. Robert Courrier.

Aux effets produits par l'hormone mâle (propionate de testostérone) sur l'appareil hermaphrodite des Pulmonés (¹), il convient de comparer ceux que donnent sur les mêmes espèces (Limnæa stagnalis, Helix pomatia et H. aspersa), d'une part les hormones femelles : le benzoate d'æstradiol, à effet immédiat, et l'hexahydrobenzoate d'æstradiol, à effet retard, et d'autre part, la progestérone, en solution huileuse. Les expériences ont

été conduites de la même façon que pour l'hormone mâle. Les résultats sont identiques pour les trois espèces étudiées.

C'est avec l'hexahydrobenzoate d'æstradiol, employé en injections à des doses de 0,15 à 0,5 mg, sur une centaine d'animaux — témoins non compris — que nous avons obtenu les résultats les plus significatifs.

Dans la glande hermaphrodite, l'épithélium germinatif est d'un aspect normal. Les gamètes mâles sont présents à tous leurs stades d'évolution et ne montrent pratiquement pas de divisions; les spermatogonies sont très peu nombreuses, leur nombre augmente pourtant dans le cas des animaux fixés 8 à 10 jours après la dernière injection. Les spermatocytes, plus nombreux que les spermatogonies, se trouvent soit à l'état de repos, soit au stade leptotène. Les spermatides et spermatozoïdes sont quantitativement très en dessous de la normale. L'action des doses les plus fortes paraît entraîner de nombreux cas d'atrésie, surtout visibles dans les spermatides.

Dans le canal hermaphrodite, la lumière est, selon les cas, plus ou moins remplie de spermatozoïdes; la paroi dénote une activité certaine, toutefois moins intense que sous l'influence de l'hormone mâle. Ce qui frappe le plus dans l'action de l'œstradiol, ce sont les ovocytes de la glande hermaphrodite; alors que chez les témoins les divisions des ovocytes à l'intérieur de la gonade sont tout à fait exceptionnelles, elles sont au contraire fréquentes chez tous les sujets en expérience, et il y a même des essais de segmentation plus ou moins avancés, tous voués d'ailleurs à une dégénérescence progressive.

La progestérone a été administrée à des doses variant de 0,25 à 2 mg par injection, et l'expérience a été pratiquée sur une centaine d'animaux, non compris les témoins. Les effets produits sont déjà très marqués avec les doses les plus faibles : la richesse des acini en éléments germinaux et nourriciers est beaucoup plus grande que chez les témoins. Ce qui est surtout frappant, c'est l'énorme quantité de cellules femelles en division, quel que soit le temps écoulé depuis l'injection; mais les stades avancés de segmentation sont ici tout à fait exceptionnels. Les éléments mâles de tout ordre sont très nombreux. Dans les spermatocytes les divisions méiotiques sont aussi fréquentes qu'après l'action de l'hormone mâle, et cela quel que soit le délai entre la dernière injection et l'examen de l'animal. Au contraire, pour les autres stades de la spermatogénèse, l'effet de la progestérone ne se manifeste dans l'accroissement du nombre des éléments que 8 à 10 jours après la dernière injection. Pour ce qui est du canal hermaphrodite, sa lumière ne contient pratiquement que des spermatozoïdes. La paroi, même aux doses faibles, dénote une activité intense. mais seulement à partir du 5e jour après la fin des injections.

Par conséquent, les diverses hormones sexuelles, d'effet identique chez

les trois espèces étudiées, ont chacune des effets caractéristiques sur la gamétogénèse. Tandis que la testostérone a une action stimulante sur la spermatogénèse et plus ou moins inhibitrice sur l'ovogénèse, l'œstradiol stimule la lignée femelle tout en freinant le développement de la lignée mâle; quant à la progestérone, elle agit en stimulant à la fois les deux lignées et en provoquant la prolifération pariétale du canal hermaphrodite, sans produire cependant l'atrésie d'aucun gamète. En outre, quand dans la glande hermaphrodite il y a des phénomènes d'atrésie, la paroi du canal hermaphrodite est le siège d'une réaction compensatrice : elle montre les signes d'une multitude de petits noyaux d'aspect jeune, souvent rassemblés en îlots, et parmi lesquels s'observent de très nombreuses divisions.

(1) R. Aubry, Comptes rendus, 248, 1956, p. 1036.

ENDOCRINOLOGIE. — Action de l'insuffisance thyroïdienne sur l'excrétion rénale de l'eau, du sodium et du potassium chez le Rat. Note (\*) de MM. Frédéric Stephan, Henri Jahn et Bernard Metz, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Rat l'insuffisance thyroïdienne entraîne une augmentation de l'élimination urinaire de l'eau, du sodium et du potassium. Ce trouble peut être compensé par la thyroxine. Il est indépendant de l'activité du cortex surrénal. Les effets de l'hyper- et de l'hypecorticisme surrénalien sur l'excrétion d'eau, de sodium et de potassium sont modifiés par l'insuffisance thyroïdienne.

Au cours de recherches sur la régulation de l'équilibre hydrominéral de l'organisme nous avons étudié l'action de l'insuffisance thyroïdienne sur le métabolisme de l'eau, du sodium et du potassium chez le Rat. Nous avons utilisé des femelles pesant environ 200 g. Les unes ont été thyroïdectomisées, les autres traitées par le propylthiouracile (10 mg pour 100 g de nourriture standard). Les échanges hydrominéraux des rats hypothyroïdiens et des témoins ont été étudiés selon la méthode de Demig et Luetscher (1). Elle consiste essentiellement à recueillir très soigneusement la totalité des urines émises en 5 h par le rat après une injection intrapéritonéale de 5 ml d'eau distillée. L'animal est placé seul, dans une cage à métabolisme, sans nourriture ni boisson, pendant les collectes d'urines; il a libre accès à une alimentation standard en dehors des périodes expérimentales. Nous mesurons avec précision le volume urinaire (c'est-à-dire la fraction de la charge hydrique éliminée en '5 h) et les débits de sodium et de potassium (µéquiv. en 5 h ramenés à 100 g de poids corporel). Les moyennes des valeurs trouvées au cours des expériences essentielles figurent ci-après.

Les différences observées entre les excrétions hydrominérales des rats

euthyroïdiens et celles des rats hypothyroïdiens sont statistiquement très significatives. L'insuffisance thyroïdienne accroît donc chez le Rat l'excrétion urinaire d'eau, de sodium et de potassium. Ce phénomène est tout aussi marqué après thyroïdectomie qu'après traitement antithyroïdien. La thyroxine (20 µg par rat, par jour, pendant 14 jours) ramène l'excrétion d'eau, de sodium et de potassium pratiquement à la normale. Le trouble de l'excrétion urinaire lié à l'insuffisance thyroïdienne est indépendant de l'activité du cortex surrénal, car il persiste après surrénalectomie, comme le démontre la comparaison entre les éliminations urinaires de rats euthyroïdiens surrénalectomisés et de rats thyroïdectomisés et surrénalectomisés traités chacun avec 5 µg d'acétate de désoxycorticostérone (DOCA) par jour. Les variations d'activité du cortex surrénal étant ainsi exclues, nous constatons à nouveau que le rat hypothyroïdien élimine plus d'eau et de sodium et, à un moindre degré, plus de potassium que le rat euthyroïdien.

			Na urinaire	K urinaire	Fraction d'eau
	Nombre de rats.	Nombre d'expé- riences.	A	5 h/100 g) intrapéritonéale au distillée.	excrétée en 5 h (%).
		30		0/ 9/	61 1
Groupe J à l'état normal  Groupe J propylthiouracile :	10	30	9,77	24,84	64,4
pendant 70 j	10	30	22,46	50,76	84,6
» 114 j	8	24	49,72	59,89	97,7
» 114 j. + thyroxine					
(20 μg/rat/jour pendant					
14 jours)	8	24	15,52	28,48	62,7
Groupe F surréna-	10	30	38,07	49,87	25,4
lectomisé depuis					
4 jours					
Groupe E thyroï- dectomisé depuis 5 µg/rat/j. 170 j. et surréna- lectomisé depuis	10	30	84,32	61,53	105,4
4 jours					
Groupe Dà l'état normal	10	30	10,31	19,14	70,1
» +ACTH. Groupe Dà 76 j. après thyroïdec-	10	30	18,39	36,04	83,4
tomie + ACTH	10	30	35,60	40,04	97,4
tomie	01	30	63,78	46,63	111,9
tomie	10	30	42,13	66,95	111,2
tomie + ACTII	10	30	126,50	69,90	124,5

Il découle aussi de ces dernières expériences que les effets de l'hypocor-

ticisme surrénalien sont modifiés par l'hypothyroïdisme. De même, nous avons pu constater que l'action de l'hypercorticisme après injection d'hormone corticotrope (ACTH) est, elle aussi, influencée par l'insuffisance thyroïdienne. L'ACTH (2 × 4 unités par rat et par jour pendant trois jours) provoque chez le Rat normal une augmentation de l'élimination urinaire d'eau, de sodium et de potassium. Chez les rats étudiés au 82° et au 159° jour après la thyroïdectomie, l'effet natriurique de l'ACTH est fortement potentialisé par l'insuffisance thyroïdienne alors que celle-ci n'influence pas l'effet diurétique et inhibe l'effet kaliurique de l'ACTH. Nous retrouvons ces mêmes faits chez le Rat traité par le propylthiouracile pendant 152 jours.

(1) Q. B. Demig et J. A. Luetscher, Proc. Soc. exper. Biol. a. Med., 73, 1950, p. 171-175.

(Travail de la Chaire de Pathologie générale et expérimentale et du Laboratoire de la Clinique Médicale B de la Faculté de Médecine de Strasbourg.)

NUTRITION. — Répercussions nutritionnelles et pathologiques de l'usage alimentaire d'huile de poisson désodorisée par chauffage. Description d'une myocardite infiltrante. Note (\*) de M<sup>mo</sup> Jeanine Raulin, M. Claude Richir, M<sup>no</sup> Lucia Escribano et M. Raymond Jacquot (¹), présentée par M. Robert Courrier.

La désodorisation par chauffage de l'huile de hareng diminue l'efficacité pour la croissance, abaisse l'utilisation digestive, modifie l'excrétion des graisses neutres et le taux des lipides corporels et provoque dans 60% des cas observés une myocardite infiltrante sans lésions vasculaires.

L'usage alimentaire d'huiles de poisson désodorisées pose un problème dont les conséquences sont encore mal précisées. La désodorisation en atmosphère inerte évite la formation de peroxydes, mais conduit, comme le chauffage à l'air, à l'apparition de monomères cycliques, de dimères et de polymères dont on ignore la nature exacte. La valeur nutritive des huiles « polymérisées » a déjà fait l'objet de recherches qui sont unanimes à signaler leur faible digestibilité (²), (³). et leur médiocre efficacité pour la croissance du Rat blanc (³), (⁵), Certains auteurs leur attribuent même une action toxique à caractère léthal (⁶), (⁻).

Dans le cadre de nos recherches sur les matières grasses, nous avons comparé sur le Rat blanc la valeur alimentaire d'une huile de hareng fraîche et simplement neutralisée avec celle de la même huile désodorisée par chauffage à 180-200" C pendant 8 h sous barbotage d'azote. Les régimes comprenaient 20 % d'huile, 30 % de caséine, 43 % de sucre, 5 % de sels minéraux, 2 % de cellulose et un large apport vitaminique soit, pour 100 g

de régime: 2 mg de tocophérol, thiamine, riboflavine, pyridoxine et amide nicotinique; 4 mg de pantothénate de calcium; 0,02 mg de biotine; 0,1 mg d'acide folique; 50 mg de chlorure de choline; 20 mg d'inositol

et o,5 mg de vitamine K.

L'expérience a porté sur 100 animaux pesant au départ 46 g en moyenne et répartis en deux lots : huile naturelle (lot A), huile désodorisée (lot B). Chacun des lots renfermait 25 mâles et 25 femelles. L'essai total a duré 245 jours. Au cours de cette période, on sacrifie une partie des mâles pour effectuer des examens biochimiques et histologiques et la totalité des femelles au 97° jour.

Gains de poids. — Au 245° jour, les rats mâles du lot A pesaient 518 g et ceux du lot B 339 g. Même différence chez les femelles qui, au moment du sacrifice (97° jour), atteignaient en moyenne 230 g dans le lot A contre 193 dans le lot B. L'huile désodorisée entraîne un retard

de croissance qui s'accentue avec le temps.

Digestibilité. — Le coefficient d'utilisation digestive des lipides est de 92 dans le lot A et de 88 dans le lot B. L'huile désodorisée est donc moins bien digérée que l'huile naturelle. De plus, elle perturbe l'utilisation digestive des autres constituants du régime puisque le C. U. D. global de la ration, de 94 dans le lot A, tombe à 74 dans le lot B.

Lipides corporels. — Les différences d'excrétion fécale des lipides retentissent sur les lipides corporels, notamment au niveau du foie. Chez les animaux du lot B et malgré une forte surcharge de la paroi intestinale en graisse neutre, on note une réduction très nette des A. G. estérifiés non phosphatidiques du foie. Comme, dans ce lot, l'indice d'iode des graisses neutres augmente dans les fécès et diminue dans le foie par rapport au lot A, on peut penser à une absorption sélective et préférentielle de certains acides gras. Le tableau résume ces observations.

Taux des graisses neutres à différents niveaux.

	Contenu intestinal		Paroi intestinale		Fécès	;	Foie	
	pour 100 des lipides		pour 100 des lipides		pour 100 des lipides		mg par gramme	
	totaux.	I. I.	totaux.	I. I.	totaux.	I. I.	frais.	I. I.
Lot A: Mâles	27,9	77	31,6	78	7, 2	40	17,5	90
Lot B: Mâles	. 22,8	78	44,9	68	15,8	73	13,1	73

En fin d'expérience, on note une stéatose (12 % de lipides totaux dans le foie frais) chez les rats du lot A (huile naturelle). Dans le lot B (huile désodorisée), le taux hépatique des lipides est de l'ordre de 9 %.

Bien que la répartition du cholestérol sanguin soit identique dans les deux lots, on observe une forte augmentation de l'insaponifiable total des éléments figurés du sang chez les rats soumis à l'huile désodorisée.

Les animaux du lot A sont assez gras, ceux du lot B demeurent maigres. En valeur absolue, on trouve au minimum deux fois plus de réserves grasses chez les premiers que chez les seconds qui peuvent même en être totalement dépourvus.

Ramenés à un poids vif de 100 g, on obtient les valeurs suivantes des lipides de réserve : 1,26 g dans le lot A contre 0,75 g dans le lot B. Il en est de même pour les femelles chez qui le tissu adipeux abdominal pèse en moyenne 16,8 g avec l'huile naturelle et 7,6 g avec l'huile désodorisée.

Lésions histologiques. — En dehors des stéatoses de la série A, l'examen macroscopique n'a révélé qu'une seule anomalie observée chez un Rat du lot B, à savoir un lobe hépatique vicariant. L'examen histologique a porté sur le système cardio-vasculaire et le rein. Il a mis en œuvre la fixation au formol neutre à 10 %, des colorations standards (hématéineéosine-safran, trichrome Masson au vert lumière) et des colorations plus spécifiques (hématéine de Regaud, imprégnation argentique selon Laidlaw, P.A.S. selon Hotchkiss-Mc Manus). Alors qu'aucune lésion vasculaire n'a été trouvée, le myocarde présente, en règle générale, de multiples foyers d'infiltration cellulaire dont les plus petits, de forme allongée, siègent de préférence dans la paroi ventriculaire gauche, alors que les plus gros, massifs, se rencontrent dans la paroi des oreillettes. Ces foyers sont constitués de cellules rondes, d'histiocytes à granulations Hotchkiss positives, de vastes éléments vacuolaires avec des débris de striation disposés dans un réseau plus ou moins délicat de collagène. Ces lésions sont beaucoup plus fréquentes dans le lot B à l'huile désodorisée (8 cas sur 15 observations) que dans le lot A à l'huile naturelle (2 cas sur 7 observations). En outre, l'aspect morphologique des foyers est très différent dans les deux séries, puisque dans les deux cas du lot A, il s'agissait seulement de très petits foyers subnormaux, sinon même normaux, uniquement cellulaires, sans aucune sclérose. Ces lésions ont été décelées au troisième mois de l'expérience. La prolongation du régime n'en a modifié ni la fréquence, ni l'intensité sauf pour la sclérose plus accentuée chez les mâles sacrifiés au bout de 8 mois. Comme dans les essais de Borland et Jackson (\*) sur les rats nourris avec un régime sans graisse, de nombreuses lésions rénales ont été observées : anse de Henle dilatée avec présence de coagula intraluminaires, hétérogènes, amphophiles et Hotchkiss négatifs. Les cellules tubulaires ne présentent aucune lésion et les bordures en brosse sont parfaitement intactes. Si l'authenticité des lésions rénales peut être mise en doute en raison d'une autolyse toujours possible, il n'en va pas de même pour les lésions cardiaques. L'authenticité de la myocardite interstitielle observée est certaine. Elle prédomine largement chez les rats alimentés à l'huile polymérisée et n'est apparemment pas liée à des désordres vasculaires.

(\*) Séance du 16 février 1959.

(1) Avec la collaboration technique de MIIC NGUYEN THI THÉ ET MIE ISABELLE MACAIRE.

(2) A. Roy, Ann. Biochem., 4, 1944, p. 71.

(3) S. LASSEN, E. K. BACON et H. J. DUNN, Arch. Biochem., 23, 1949, p. 1.

(\*) E. W. CRAMPTON, F. A. FARMER et F. M. BERRYHILL, J. Nutr., 43, 1951. p. 431.

(5) E. W. Crampton, R. H. Common et F. A. Farmer, J. Nutr., 44, 1951, p. 177.
(6) E. Aaes Jørgensen, Store Nordiske Videnskabsboghandel, Copenhague, 1954.

(7) E. AABS JØRGENSEN, J. P. FUNCH, P. F. ENGEL et H. DAM, Br. J. Nutr., 10, 1956, p. 32.

(8) V. G. Borland et C. M. Jackson, Arch. Path. (lab. Med.), 11, 1931, p. 687.

(Laboratoire de Biochimie de la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise, et Hôpital Bichat, Paris.)

ENDOCRINOLOGIE. — Étude quantitative de l'activité autonome de l'hypophyse de l'Amphibien Pleurodeles Waltii. Note (\*) de M. Jean-Lambert Pastells, présentée par M. Robert Courrier.

L'hypophyse du Pleurodèle, séparée de l'hypothalamus alors qu'elle est tout à fait différenciée, conserve ses fonctions somatotrope et corticotrope, mais perd son activité thyrotrope et gonadotrope. Ces faits sont mis en rapport avec la persistance des cellules acidophiles et l'atrophie des cellules basophiles dans les greffons hypophysaires.

Dans un travail précédent (¹), (²), nous avons étudié le rôle de l'hypothalamus dans la différenciation de l'hypophyse chez la larve du Pleurodèle. Les hypophyses soustraites à leurs connections nerveuses avant le début de leur différenciation n'ont pas différencié de cellules chromophiles ni manifesté d'activité endocrinienne. Par contre, séparées après le début de leur apparition, les cellules acidophile de l'hypophyses continuent à croître, tandis que les cellules basophiles thyrotropes s'atrophient et perdent leur fonction.

Nous nous sommes cette fois adressé à des animaux beaucoup plus âgés, métamorphosés depuis des mois, et au début de la puberté. Nous pouvons ainsi observer le sort d'hypophyses séparées de l'hypothalamus alors qu'elles sont déjà tout à fait différenciées.

Des autogreffes hypophysaires ont été implantées sous l'épithélium du palais, sous la peau de l'aisselle ou au contact de la thyroïde.

Dans ces greffons les cellules basophiles ne tardent pas à s'atrophier : les éléments gonadotropes, petits mais déjà présents au moment de l'intervention disparaissent complètement en quelques semaines, tandis que les thyrotropes subissent une involution plus lente. Les cellules acidophiles, au contraire, conservent un aspect tout à fait normal. La réaction de Barnett et Seligman, qui les caractérise, demeure intensément positive dans les greffons.

La croissance des animaux à hypophyse transplantée, mesurée du museau à l'anus et après un an de survie, paraît identique à celle de témoins et opérés à blanc.

15,1 mm  $\pm$  1,3 mm chez 9 animaux à hypophyse greffée, depuis un an. 17,1 mm  $\pm$  0,9 mm chez 10 témoins et opérés à blanc.

Nous ne pouvons comparer cette croissance globale à celle d'animaux hypophysectomisés, ceux-ci étant incapables de survivre plus de quelques semaines à l'intervention lorsqu'elle est pratiquée après la métamorphose. Nous avons donc dû recourir à un artifice pour mesurer la vitesse de croissance à un moment bien précis, alors que la vitalité des hypophysectomisés n'est nullement compromise : la numération des mitoses de la tête humérale, 48 h après injection de 1mg de colchicine par 10 g de poids. Dans des conditions rigoureusement équivalentes nous avons obtenu les relevés de mitoses suivants :

Témoins	$19,5 \pm 5 \text{ chez}$	8 animaux
Hypophysectomisés	$3,5\pm 1$ »	8 »
Greffés (survie : 6 à 22 mois)	22 ±5 »	10 »
Opérés à blanc	$26,5 \pm 5$ »	7 »

Il existe une différence significative entre les hypophysectomisés et les autres catégories d'animaux (test t de Student > 3). Etkin (³) a récemment émis l'hypothèse que l'activité somatotrope de l'hypophyse était augmentée lorsque la glande est soustraite à l'influence de l'hypothalamus. Nos mesures ne sont pas assez nombreuses pour pouvoir déceler les différences entre greffés et témoins, mais nous constatons en effet l'existence d'une activité somatotrope autonome de l'hypophyse de Pleurodèle.

Nous avons étudié l'activité thyroïdienne des diverses catégories d'animaux à l'aide de la platine à intégration, par la mesure du rapport e/c (épithélium-colloïde), des vésicules thyroïdiennes selon la technique de R. Cordier et M. Herlant (4).

La thyroïde est donc aussi inactive chez les animaux à hypophyse transplantée qu'au stade terminal de l'hypophysectomie (test t>4). Nous insistons sur la durée de la survie de nos animaux à hypophyse transplantée, car l'atrophie des cellules thyrotropes et de la thyroïde est progressive et n'est totale qu'après un délai prolongé. En effet, chez trois animaux sacrifiés deux ou trois mois après l'intervention, le rapport e/c

est de 0,68; 0,51 et 0,32; 0,47 et 0,41 (les derniers résultats correspondent aux deux lobes de la thyroïde d'animaux où l'hypophyse a été transplantée au contact de la glande, le rapport e/c le plus élevé correspondant au lobe juxta-hypophysaire. Après six mois de survie au moins, il n'existe plus aucune asymétrie entre les deux lobes de la thyroïde, même si l'hypophyse est au contact de l'un d'eux).

La glande interrénale a été étudiée à l'aide de la platine à intégration également qui nous fournit une dimension moyenne du noyau et du cytoplasme des cellules. Les résultats suivants ont été obtenus par la mesure de 100 cellules par glande :

## Cytoplasme:

Témoins	$21,5 \mu \pm 0,9 \mu (13 \text{ animaux})$
Opérés à blanc, même survie que les hypophy-	
sectomisés	$20.8 \pm 0.7 (10$ » )
Hypophysectomisés	$10,6 \pm 0,4 $ (12 » )
Greffés (survie 6 à 22 mois)	$20,7 \pm 0,7 $ (12 » )
Noyau :	
Témoins	$2 \mu \pm 0, 1 \mu $ (13 animaux)
Opérés à blanc 8	±0,1 (10 »)
Hypophysectomisés	8 ± 0,1 (12 » )

Comme dans le cas de la croissance, le comportement des greffés est ici identique à celui des témoins.

Enfin, signalons que les gonades sont restées immatures chez les animaux à hypophyse transplantée, tandis que chez les témoins et chez les opérés à blanc, la maturité sexuelle est atteinte après le même délai.

Ces résultats montrent à nouveau que chez les Pleurodèles, les cellules hypophysaires se comportent différemment lorsque la glande est isolée de ses connections hypothalamiques. Les cellules acidophiles persistent inchangées tandis que les deux catégories d'éléments basophiles s'atrophient et perdent toute activité fonctionnelle. Soulignons que pour les cellules thyrotropes, cet état d'atrophie n'est complet qu'après un délai de six mois au moins.

Comme seules demeurent normales les cellules acidophiles dans les greffons, nous estimons que les résultats obtenus confirment non seulement la sécrétion par ces cellules de la somatotrophine, mais également celle de l'ACTH, démontrée par M. Herlant (5).

<sup>(\*)</sup> Séance du 16 février 1959.

<sup>(1)</sup> J.-L. Pasteels, Arch. Biol., 68, 1957, p. 65.

<sup>(2)</sup> J.-L. Pasteels, Comptes rendus, 244, 1957, p. 2423.

- (3) W. ETKIN, Anat. Rec., 131, 1958, p. 548.
- (\*) R. Cordier et M. Herlant, Arch. Biol., 67, 1956, p. 447.
- (5) M. HERLANT, Ann. Endocr., 14, 1953, p. 64.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Réalisation expérimentale, par action de la trypaflavine sur Paramecium caudatum (Ehrb.), d'une anomalie macronucléaire transmissible. Note de M. Pierre de Puytorac, M<sup>lle</sup> Janine Blanc, et M. Émile Vivier, présentée par M. Louis Fage.

Certaines Paramécies de type D' et de celui-là seulement, forment régulièrement des vésicules dans leurs nucléoles, quand elles sont mises au contact d'une solution de trypaflavine. Remises en milieu normal, elles ont conservé le caractère « vésiculisation nucléolaire » pendant une soixantaine de générations.

Les types sexuels complémentaires C et D de la variété II de P. caudatum déjà signalée (¹), conjugant normalement après mélange, et les clones C' et D', ayant perdu l'aptitude à la conjugaison, auxquels ces types ont donné naissance, à la suite d'un changement de régime, dans des conditions précédemment définies par l'un de nous (¹), ont été soumis à l'action continue de concentrations variées de trypaflavine (1/100 000e à  $1/10^{12}$ ).

Les effets mitodépressifs de ce poison, dont le détail sera donné ailleurs, se font sentir aux teneurs expérimentées de façon semblable dans les quatre clones. Par contre, au point de vue cytologique, les Paramécies D', non conjugantes, présentent une réaction macronucléaire particulière, quand elles sont soumises à des concentrations de trypaflavine allant de 1/10<sup>5</sup> à 1/10<sup>7</sup>. Normalement, chez ces Ciliés et dans les conditions de culture employées, les nucléoles se présentent sous forme de corpuscules sphériques ou lenticulaires, peu nombreux, de 3 à 5 \mu de diamètre, ayant tendance, suivant l'état métabolique de la cellule, à se grouper et à se réunir par des tractus, formant ainsi, dans leur ensemble, un important lacis nucléolaire, situé approximativement au centre du macronucléus (fig. 1 A). Chez les Ciliés de ce type (D'), placés dans une solution de trypaflavine (au 1/500 000e par exemple), il se crée, au bout de 2 à 3 jours, à l'intérieur de chaque nucléole, une, deux ou plusieurs vacuoles volumineuses, entourées ou non de vacuoles annexes plus petites (fig. 1 B). Les nucléoles hypertrophiés apparaissent alors, sur le vivant, comme des vésicules fortement réfringentes (fig. 2). En même temps, la chromatine est altérée, le contour du macronucléus déformé et son contenu prend une teinte jaune clair. Le cytoplasme est encombré de nombreuses granulations jaunes et les Infusoires laissés dans ce milieu meurent au bout de 2 à 4 jours.

La vésiculisation des nucléoles est, en elle-même, une modification momentanée, maintes fois observée, tant dans les cellules animales ( $^2$ ) ou végétales que chez les Paramécies, aussi bien dans des conditions normales que pathologiques. Le premier fait méritant d'être noté ici, est la spécificité et la constance de cette réaction pour la souche D'. Non seulement, les clones C et C' ne présentent cette transformation à aucune des concentrations utilisées mais elle ne se produit pas non plus pour le clone D dont est issue la souche D', ce qui témoigne de l'existence de différences physiologiques certaines apparues entre ces deux souches.

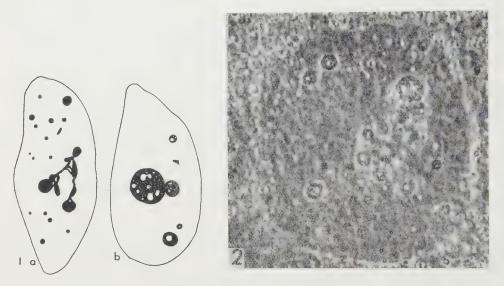


Fig. 1 a. — Aspect des nucléoles dans un macronoyau isolé de Paramecium caudatum, type D'; Bouin - Bleu polychrome (G  $\times$  900).

Fig. 1 b. — Aspect des nucléoles dans un macronoyau isolé de P. caudatum, type D', trypaflaviné. Bouin - Bleu polychrome (G × 900).
Fig. 2. — Macronucléus de P. caudatum, type D', trypaflaviné.
Observation vitale (G × 1000).

Un autre fait remarquable est la réversibilité possible des altérations cytoplasmiques et macronucléaires, ainsi provoquées, se réalisant à des degrés variés et à échéance plus ou moins brève selon l'altération considérée. En effet, en replaçant des Ciliés D' ayant atteint cet état subléthal dans le milieu de culture habituel, après lavage, non seulement, une certaine proportion d'entre eux survit, mais encore, les survivants recommencent à se diviser au bout de quelques jours. Une souche Dr, provenant de ciliés D' trypaflavinés et sélectionnés, a été ainsi obtenue.

Or, chez ces Paramécies, après un certain nombre de divisions, le cytoplasme a repris son apparence habituelle, le macronucléus son contour régulier et la chromatine s'est, à nouveau, condensée sous forme de plaques d'aspect normal. Les nucléoles, par contre — et c'est là, le fait fondamental sur lequel nous attirons l'attention — ont conservé leurs vésicules inchangées, sans interruption du rythme des divisions, pendant près de 4 mois. Le caractère « vésiculisation du nucléole », s'est donc, non seulement maintenu dans les cellules, mais il s'est reproduit au cours des interdivisions du macronucléus et transmis au cours des divisions pendant 60 générations environ.

Il ne s'agit donc pas là d'une simple réaction individuelle immédiate et momentanée, mais d'une altération suffisamment marquée et durable, maintenue dans la physiologie des organismes pendant un nombre important de générations. Ce caractère s'est atténué peu à peu par la suite, et, vers la 70° génération, les nucléoles ont repris leur aspect habituel, sans intervention d'un remaniement nucléaire d'ensemble.

L'endomixie ou l'autogamie n'ont jamais été observées, en effet, tant chez les Infusoires en expérience que dans les clones D et D'. En admettant que ces phénomènes aient pu se produire et passer inaperçus, ils n'auraient atteint qu'une faible proportion des Ciliés. Or, la disparition des vésicules dans les nucléoles s'est effectuée chez tous les Ciliés.

Si l'on admet qu'après séjour dans la solution de trypaflavine, chaque Infusoire a accumulé une quantité X de poison, et que celui-ci se répartisse également dans les deux tomites à chaque scission, à la 30<sup>e</sup> génération, la teneur en trypaflavine dans chaque individu n'est déjà plus que de  $x/10^{\circ}$  environ. Ce n'est donc pas de la trypaflavine ayant subsisté qui paraît responsable du maintien de l'altération.

Il est logique de penser que la trypaflavine, particulièrement accumulée dans le nucléole, au début de l'expérience, a formé avec le RNA de ce dernier une combinaison dont le résultat morphologique apparent est la vésiculisation nucléolaire. On peut supposer que c'est cette combinaison elle-même qui s'est reproduite un certain temps au cours de la formation de nouvel RNA, ou que cette combinaison ayant modifié le RNA, ce sont les altérations physicochimiques de ce dernier qui se sont maintenues pendant plusieurs générations.

Il ne s'agirait donc pas exactement d'une mutation provoquée, mais d'une variation pouvant rentrer dans le cadre assez hétérogène des « Dauermodificationen » de Jollos. Si cet auteur a pu en créer certaines expérimentalement par des interventions chimiques ou thermiques variées, le mécanisme de leur réalisation est inconnu.

Il paraîtrait moins obscur, dans le cas que nous signalons, et il semble qu'il pourra être mieux précisé encore, par des expériences ultérieures. En effet, des Paramécies Dr dont les nucléoles sont redevenus normaux, remises en contact d'une solution non léthale de trypaflavine reforment

de nouveau, immédiatement, des vésicules. La réaction étant itérative, un programme d'expériences et d'observations a été mis en œuvre.

- (1) E. VIVIER, Comptes rendus, 242, 1956, p. 3118.
- (2) P. DE PUYTORAC, Comptes rendus, 231, 1950, p. 1560.
- (3) V. Jollos, Arch. Protist., 83, 1934, p. 197-219.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Déformations de la colonne vertébrale consécutives à l'épiphysectomie chez le Poussin. Note de M¹le Marie-Jeanne Thillard, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les fonctions de l'épiphyse des Gallinacés sont encore loin d'être bien connues. Afin de les élucider, nous avons commencé dès 1957 des épiphysectomies chez le Poussin et avons obtenu d'une façon régulière les déformations marquées de la colonne vertébrale que nous décrivons ci-dessous.

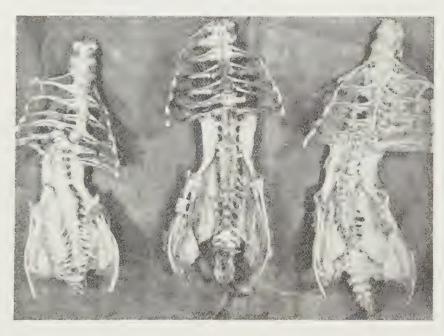
Ayant rassemblé ces résultats nous avons appris qu'indépendamment de nous, Pflugfelder (¹) avait expérimenté dans le même sens et observé un phénomène analogue, mais nous n'avons pas eu la possibilité de consulter son travail.

Nous avons pratiqué l'épiphysectomie sur des poussins âgés de 1 à 6 jours, mâles et femelles, dont le développement a eu lieu en couveuse. Les poussins proviennent d'un croisement de race Sussex et Leghorn doré; ils sont tous élevés dans les mêmes conditions, en batterie, et nourris avec les mêmes aliments composés.

Pour l'opération, le Poussin est endormi légèrement au chloroforme, la peau est incisée largement et un volet est pratiqué dans le crâne encore cartilagineux en faisant trois incisions avec la pointe de fins ciseaux suivant une direction transversale à un demi-centimètre environ en avant du sinus transverse et deux directions longitudinales à 3 ou 4 mm de chaque côté du sinus longitudinal et jusqu'au sinus transverse, le volet est soulevé et l'épiphyse extirpée à l'aide de pinces fines; cette opération doit s'accomplir très rapidement, car l'hémorragie des sinus est très importante et ne cesse que lorsque le volet est rabattu à sa place et la peau du crâne agrafée. Des témoins sont opérés à blanc, en soulevant le volet crânien jusqu'à hémorragie, mais sans extirpation de l'épiphyse. Le choc opératoire chez les épiphysectomisés est plus considérable que chez les témoins; cependant les poussins se remettent en quelques heures et la mortalité est assez faible : environ 20 % dans les jours qui suivent l'opération.

Les poulets sont conservés avec leurs témoins pendant des laps de temps variant de 2 à 7 mois, et le contrôle histologique de la région épiphysaire est pratiqué au moment du sacrifice.

Les résultats portent sur 50 Poussins épiphysectomisés et 33 témoins ayant bien survécu à l'opération. Les animaux mâles et femelles sont pesés et leurs organes génitaux sont examinés au moment du sacrifice. Or les différences individuelles étant assez considérables chez les témoins, il est impossible de déterminer une différence nette entre ceux-ci et les animaux épiphysectomisés tant au point de vue poids corporel qu'au point de vue génital. Les testicules sont en général plus petits chez les opérés que chez les témoins.



A gauche et à droile : squelettes de poulets ayant subi l'épiphysectomie 3 jours après l'éclosion, présentant des scolioses de la colonne vertébrale (à gauche, poulette de 2 mois et demi; à droite, coq de 3 mois et demi). Au centre : témoin (coq de 3 mois) ayant subi les mêmes actes opératoires sans ablation de l'épiphyse; la colonne vertébrale est normale.

Le phénomène qui nous a frappé, tant chez les poules que chez les coqs épiphysectomisés, est une fréquente déformation de la colonne vertébrale pouvant se manifester sous des formes diverses : scoliose, cyphose ou scoliose et cyphose associées (fig.). La scoliose a lieu au niveau de la sixième vertèbre thoracique, ce qui s'explique par le fait que les vertèbres thoraciques de la 2º à la 5º sont fusionnées et que la 7º est soudée aux lombo-sacrées. La déformation peut se présenter vers la droite ou vers la gauche et elle entraîne un déplacement très net des dernières côtes et un creusement souvent accentué de la plaque lombo-sacrée du côté affaissé. Il en résulte alors une difformité générale, avec une asymétrie de la ceinture pelvienne sur le plan horizontal. La cyphose se produit dans la région

lombaire où les vertèbres sont intimement soudées entre elles et entraîne en général un rétrécissement du bassin.

Les vertèbres cervicales, les os des membres ne subissent pas les conséquences de l'épiphysectomie et restent normaux même chez les animaux difformes. Coqs et poules présentent la même proportion de scoliotiques et nous n'avons pas pu établir de relation entre les déformations vertébrales, le poids des animaux et leur maturité sexuelle, par rapport aux témoins de même âge.

Des radiographies faites à des moments variables après l'épiphysectomie montrent que scoliose et cyphose apparaissent déjà 15 jours après l'opération et, une fois amorcées, s'accentuent au cours de la croissance.

Nous avons pu constater qu'une poulette fortement scoliotique commençait à pondre normalement à 5 mois et ses œufs, fécondés par un coq également difforme, se sont parfaitement développés.

Les résultats sont résumés dans le tableau qui donne le nombre de scolioses et de cyphoses constatées sur les poulets survivants épiphysectomisés et témoins. Il fait ressortir que 66 % des animaux épiphysectomisés ont subi une déformation de la colonne vertébrale.

	Épiphysectomisés.			Témoins.			
	Sacrifiés.	Radiographiés.	Total.	Sacrifiés.	Radiographiés.	Total.	
Nombre de poulets .	. 38	12	50	24	9	33	
Scoliose	. 14	6	20				
Cyphose	- 7	3	10 } 33	atomic .	_	-	
Scoliose + cyphose.	. 3	~	3)				
Normaux	. 14	3	17	24	9	33	
Pourcentage de dif	[_						
formes		-	66	_	_	0	

Nous pouvons conclure que l'épiphysectomie faite chez des poussins de 1 à 6 jours est suivie, déjà 15 jours après cette opération, par des déformations de la colonne vertébrale, scolioses, cyphoses et scolio-cyphoses, qu'on observe chez 66 % des opérés.

(1) O. PFLUGFELDER, Verh. dtsch. zool. Ges., 1956, p. 53-75.

(Laboratoire de Biologie animale III, Pavillon Curie, Faculté des Sciences, Paris.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Effets de l'implantation testiculaire sur la structure de l'ovaire chez les Oniscoïdes supérieurs. Note (\*) de M. Jean-Jacques Legrand, transmise par M. Albert Vandel.

L'implantation chez les Q adultes d'un utricule testiculaire muni de sa glande androgène détermine une castration plus ou moins rapide mais totale. La gonade, vidée de toute cellule sexuelle, tend à évoluer en vésicule séminale of, prolongée par un canal déférent également sécréteur.

La présente Note analyse les résultats obtenus de 1955 à 1958 avec 51  $\,^{\circ}$  adultes qui ont été, pour la plupart, sacrifiées et étudiées en coupes sériées après une durée d'implantation variant entre 40 jours et 2 ans et demi. Ces 51  $\,^{\circ}$  se répartissent ainsi : 24 Armadillidium vulgare, 23 Porcellio dilatatus, 2 Armadillidium nasatum, 1 Oniscus asellus et 1 Porcellio lævis. Quelle que soit l'espèce les résultats ont été comparables.

— Chez les 9 fécondées et ayant déjà mis bas, l'ovaire subit un remaniement très progressif après l'implantation du tissu androgène d'un seul utricule. Lorsque l'implantation est effectuée en période de repos sexuel. on assiste à un arrêt de la vitellogénèse, puis à une lyse des ovocytes. Les follicules sont rompus mais de nombreuses cellules folliculaires subsistent à la périphérie des ovocytes : il apparaît nettement que leur fonction est inversée; de cellules nourricières elles évoluent en phagocytes. La zone germinative de la gonade, qui occupe l'angle externe de la zone de maturation, est aussi rapidement touchée par la dégénérescence : les ovogonies se raréfient et les jeunes ovocytes offrent également des figures de lyse. Au bout de 3 mois d'implantation, la zone germinative est vide à certains niveaux. De 6 mois à 1 an après l'implantation, les seules cellules qui subsistent dans certaines portions de la zone germinative sont des cellules mésenchymateuses, homologues des cellules folliculaires mais beaucoup plus grosses, qui envahissent la zone de maturation. Cette dernière se trouve ainsi cloisonnée par un stroma conjonctif et divisé en alvéoles à l'intérieur desquelles s'observent encore quelques débris d'ovocytes en voie de phagocytose. L'ovaire s'est raccourci — son extrémité antérieure a reculé au niveau du 3° segment thoracique libre — et son enveloppe s'est épaissie par apposition de nouvelles couches de fibres conjonctives, à l'intérieur desquelles on aperçoit les cellules mésenchymateuses, d'origine sanguine, qui les ont sécrétées. Ces cellules finissent par dégénérer et leurs produits de lyse diffusent entre les couches de fibres.

La disparition des dernières traces d'ovocytes s'accompagne, après 2 ans d'implantation, d'une évolution remarquable de l'ovaire : certaines cellules qui l'occupent évoluent dans le sens glandulaire. Elles offrent un cycle sécrétoire holocrine et une structure qui permet de les homologuer aux cellules glandulaires du tractus  $\mathcal{O}$  (vésicule séminale et partie antérieure du canal déférent) : elles s'hypertrophient, leur noyau qui atteint 50  $\mu$  est souvent irrégulier, un produit acidophile apparaît à un pôle, puis l'ensemble de la cellule éclate, libérant à la fois la sécrétion acidophile et la substance nucléaire basophile dans les alvéoles du stroma de la gonade. Leur différenciation tardive dans l'ovaire transforme ce dernier en une sorte de vésicule séminale  $\mathcal O$  et progresse de l'arrière vers l'avant. Elle est toujours précédée par l'évolution du cordon terminal, situé tout entier dans le dernier segment thoracique, en un canal déférent en continuité

avec l'ovaire et dont les cellules acquièrent en premier le fonctionnement glandulaire holocrine précédemment décrit. La lumière centrale, remplie de sécrétion et de débris cellulaires, apparaît par disjonction du stroma. Chez les acrifiées après 8 à 10 mois d'implantation, la partie antérieure du canal déférent ainsi formé est devenue énorme (jusqu'à 400 µ de diamètre), distendue par le produit accumulé. L'aspect général du canal est très semblable à celui d'un o': la portion sécrétrice décrit une boucle, puis se coude à angle droit pour se prolonger par une partie plus étroite, car non sécrétrice, parallèle à la face sternale du dernier segment thoracique. La différenciation du canal déférent s'accompagne souvent de celle d'une apophyse génitale qui se coapte avec les endopodites de la 1re paire de pléopodes. Enfin, après la différenciation de l'épithélium glandulaire, intervient celle d'une enveloppe externe qui, primitivement conjonctive, acquiert des fibres musculaires lisses d'orientation circulaire, analogues à celles qui revêtent le tractus of. Chez la plupart des Q implantées cette différenciation s'est limitée au niveau de la partie terminale du canal déférent. Dans quelques cas seulement j'ai observé le développement de petits utricules of à partir des filaments suspenseurs de l'ovaire, mais ils sont restés à l'état de cordons pleins, constitués uniquement par des cellules conjonctives. La vitesse de transformation de l'ovaire est, en fait, très variable, mais elle va toujours de pair avec celle de la masculinisation externe de la Q. Comme cette dernière, elle dépend du volume et de la vitalité de l'implantat :

- 2 \( \text{de Porcellio dilatatus} \) ont reçu chacune deux filaments androgènes; la transformation en vésicule séminale était amorcée dans la partie distale de l'ovaire, après un an d'implantation chez l'une, elle était presque totale chez l'autre qui a été sacrifiée au bout de 2 ans. Dans le cas général de l'implantation d'un seul filament, seules les \( \varphi \) sacrifiées 2 ans au moins après l'implantation présentaient un début de transformation de l'ovaire en vésicule séminale.
- Chez les  $\ \$  adultes demeurées vierges, l'effet de l'implantation est beaucoup plus rapide : 4  $\ \$  vierges (2 A. vulgare, 2 P. dilatatus) du même âge que les précédentes, ont reçu un filament androgène. L'une d'elles (A. vulgare) sacrifiée 8 mois et demi après, présentait une transformation de la partie distale de l'ovaire en vésicule séminale. Les trois autres, sacrifiées au bout de 15 mois, offraient des gonades considérablement raccourcies, où toute structure ovarienne avait disparu : la transformation en vésicule séminale était presque complète avec, à certains niveaux, fusion des alvéoles en une lumière centrale pleine de produits de sécrétion.
- Chez les  $\circlearrowleft$  immatures, l'effet de l'implantation est également très rapide : 2  $\circlearrowleft$  immatures de l'espèce P. dilatatus, ont reçu un filament androgène : l'une d'elles, sacrifiées 2 mois après, présentait une raréfaction

marquée des ovocytes et un grand développement du canal déférent; l'autre sacrifiée au bout de 3 mois, offrait des gonades totalement vides d'ovocytes et un canal déférent également développé.

Ainsi dans tous les cas, l'ovaire et son vestige de tractus terminal évoluent-ils en un tractus of plus ou moins complet mais toujours stérile, auquel se rattache un oviducte qui n'est pas sensiblement modifié. Ce résultat rejoint et complète celui que j'ai obtenu par implantation d'ovaire chez les of (1), en confirmant l'hypothèse d'une différenciation précoce et irréversible des gonies chez les Isopodes. Si ces derniers s'opposent nettement aux Amphipodes à ce sujet, puisque Mme Charniaux-Cotton (2) a observé chez Orchestia gammarella une évolution des ovogonies en spermatozoïdes par implantation de glande androgène à des 9, ils présentent, par contre, une différenciation comparable du tractus of, aisément explicable à partir de l'état de bipotentialité sexuelle qu'offre la gonade des jeunes individus des deux sexes, chez l'un et l'autre des deux ordres de Péracarides. J'ai décrit (3) chez les Q adultes de Gammarus pulex, un tractus plein prolongeant l'ovaire, homologue d'un canal déférent et identique à ce qu'on observe chez les Oniscoïdes [Legrand et Vandel (4)]. Il doit également persister chez les femelles d'Orchestia gammarella, mais à un état de régression tel que son ajustement fonctionnel avec la vésicule séminale est impossible chez les P masculinisées, comme cela se produit souvent aussi chez les of d'Oniscoïdes.

- (\*) Séance du 9 février 1959.
- (1) Comptes rendus, 239, 1954, p. 108.
- (2) Comptes rendus, 239, 1954, p. 790.
- ( · · C. R. XIIIe Congrès international Zoologie, 1949, p. 174.
- (\*) Bull. Biol. France-Belgique, 82, 1948, p. 79-94.

PHARMACOLOGIE. — Différenciation par la spartéine des mécanismes vasculohypotenseurs mis en action par l'adrénaline et ses homologues supérieurs d'une part, par l'acétylcholine et l'histamine d'autre part. Note de M. Raymond-Hamet, présentée par M. René Souèges.

On sait que, chez le Chien et le Chat, l'adrénaline est hypotensive et vaso-dilatatrice, d'une part quand on en injecte des doses minimales à un animal normal, d'autre part quand on en fait pénétrer des doses moyennes dans la circulation d'un animal soumis à l'action d'un sympathicolytique majeur, l'hypotension relevant dans les cas d'un même mécanisme.

On sait aussi — depuis qu'en 1931 (1) nous l'avons découvert — d'une

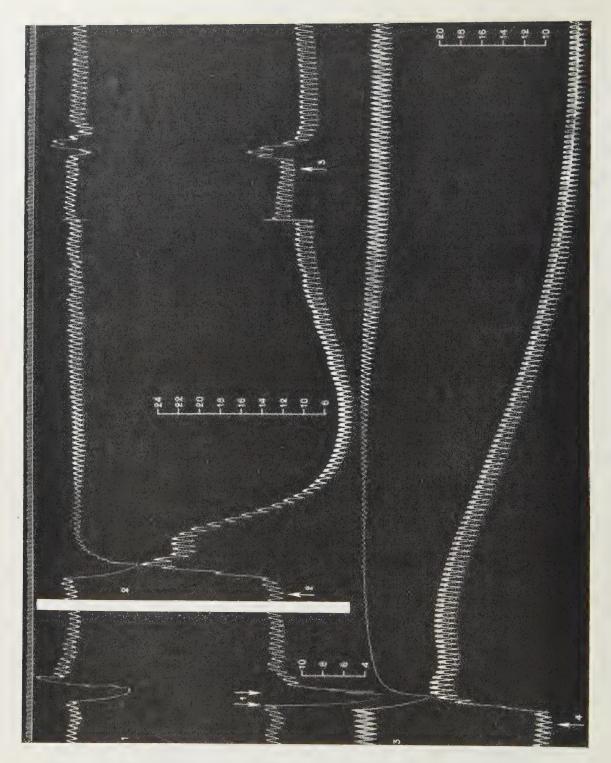


Fig. 1. — Chienne de 12 kg, anesthésiée par le chloralose (12 cg/kg), bivagotomisée au cou et soumise à la respiration artificielle. 1re ligne: temps en secondes; 2° et 3° lignes: oncogramme; 3° et 5° lignes: tensiogramme carotidien. Entre les deux flèches, en 1, on a excité faradiquement le bout périphérique du vague droit, l'écartement des bobines du chariot de Du Bois Reymond étant de 7 cm. Aux flèches, on a injecté dans la saphène, en 2 et en 4, 1 mg, en 3, 0,06 mg de N-éthylnoradrénaline. Entre la fin du tracé supérieur et le début du tracé inférieur (donc entre les flèches 3 et 4) l'animal reçu cinq injections de chacune 120 mg de sulfate de spartéine. Tracé réduit de 450°/00.

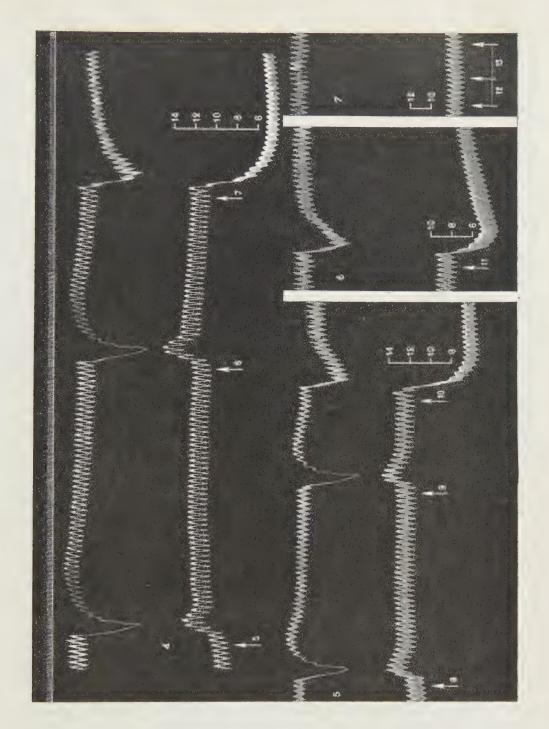


Fig. 2. — Suite de la figure 1. — Aux flèches, on a injecté dans la saphène, en 5, 6, 8 et 9, 0,06 mg de N-éthylnoradrénaline, en 7 et 10, 1 mg d'histamine, en 11, 1 mg d'acétylcholine. Enfin entre la 1<sup>re</sup> et la 3º flèche reliées par une ligne de points, on a faradisé le bout périphérique du vague, l'écartement des bobines étant de 7 cm entre la 1<sup>re</sup> et la 2º flèche (12), de 0 cm entre la 2º et la 3º flèche (13). Entre la fin du tracé supérieur et le début du tracé inférieur (donc entre les flèches 7 et 8) l'animal a reçu 12 injections successives, de chacune 120 mg de sulfate de spartéine. Tracé réduit de 450 º/00.

part que la N-éthylnoradrénaline, homologue supérieur de l'adrénaline, agit essentiellement comme celle-ci mais produit une hypotension plus marquée et plus facile à obtenir que celle qui est causée par cette dernière, d'autre part que la spartéine transforme en une action hypertensive les effets hypotenseurs des doses faibles de N-éthylnoradrénaline.

De nombreuses hypothèses ont été émises relativement au mécanisme de l'hypotension produite tant par l'adrénaline que par ses homologues supérieurs. En particulier, Dale (²) a cru — temporairement, il est vrai — que cette hypotension pourrait être due à une libération d'une substance analogue à l'histamine et, plus récemment, Danielopolu (³) a affirmé qu'elle provenait d'une mise en liberté d'acétylcholine. La spartéine nous permet d'infirmer définitivement ces deux hypothèses.

En effet, quand, sous l'action d'une dose appropriée de spartéine, la faradisation du vague a perdu ses effets cardio-inhibiteurs, en même temps que l'action hypertensive des doses moyennes de N-éthylnoradrénaline est augmentée et prolongée aux dépens de l'hypotension qui suit normalement cette hypertension, l'action essentiellement hypotensive des doses faibles de n-éthylnoradrénaline est devenue exclusivement hypertensive, cependant que l'histamine et l'acétylcholine ont conservé intacts leurs effets hypotenseurs. On a donc la preuve expérimentale de la disparité des mécanismes hypotenseurs sensibles à l'adrénaline et à ses homologues supérieures d'une part, à l'acétylcholine et à l'histamine d'autre part.

- (1) RAYMOND-HAMET, Rev. de pharmacol. et de thérap. expérim., 2, 1931, p. 155.
- (2) H. H. DALE et A. N. RICHARDS, J. Physiology, 63, 1927, p. 201.
- (3) D. Danielopolu, Le système nerveux de la vie végétative, Bucarest, 1944, p. xliv.

MICROBIOLOGIE. — Sur le mécanisme de la germination des spores de Bacillus subtilis en présence de glucose (¹). Note de M. Jean Hermier, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans la première étape de la germination en présence de glucose des spores de *Bacillus subtilis*, le glucose est probablement phosphorylé, puis utilisé selon une voie différente de celle du cycle d'Embden-Meyerhof.

Church et Halvorson (2) ont montré que les spores de Bacillus cereus, var. terminalis, sont capables d'oxyder le glucose en l'absence de toute germination; par ailleurs, ils ont démontré qu'au cours de la première étape de la germination, le glucose, agent de germination, est oxydé en acide gluconique, puis transformé en acide pyruvique, par l'intermédiaire de l'acide 6-phosphogluconique et du ribose-5 phosphate (3).

N'ayant pu mettre en évidence une oxydation du glucose, en l'absence de toute germination, par les spores de *Bacillus subtilis*, nous avons été amené à rechercher si le glucose, agent de germination pour les spores de cette souche, suivait ou non la même voie de dégradation que dans le cas de la germination des spores de *Bacillus cereus*.

Les spores sont préchauffées à 100°C pendant 30 mn, en tampon phosphate 0,066 M, pH 7,0, dans le but d'obtenir un pourcentage maximum de germination (\*). Une suspension de spores préchauffées contenant 2.10<sup>8</sup> spores par millilitre, dans 5 ml du substrat essayé à la concentration 0,01 M en tampon phosphate 0,066 M, pH 7,0, est mis à incuber à 30°C. Après 12 h d'incubation, la germination est mesurée par le pourcentage de spores colorables par une solution de bleu de méthylène (\*).

Le tableau montre qu'à l'inverse de ce qui se passe pour *Bacillus cereus*, l'acide gluconique n'est pas un agent de germination. Par contre, les hexoses phosphorylés du cycle d'Embden-Meyerhof sont des agents de germination, alors que le glucose-I phosphate est inactif; mais l'acide 3-phosphoglycérique et l'acide pyruvique sont inactifs et la germination en présence de glucose n'est pas inhibée par le fluorure de sodium.

On peut donc supposer que, dans la première phase de la germination des spores de *Bacillus subtilis*, le glucose n'est pas immédiatement oxydé en acide gluconique mais phosphorylé en hexose-phosphate, qui suit une voie différente de celle du cycle d'Embden-Meyerhof.

Cette hypothèse implique la présence dans les spores de *Bacillus subtilis* d'une hexokinase qui n'a pu être démontrée dans les spores de *Bacillus cereus* (³). En utilisant la méthode de Kunitz et Mac Donald (⁵) nous avons pu mettre en évidence, dans le surnageant d'un broyat de spores préchauffées, un système enzymatique se comportant comme une hexokinase (active à 30° C sur le glucose en présence d'ATP et d'ions magnésium).

Substrat (concentration 0,01 M).	Germination (%).
Glucose	30
Acide gluconique	2
Glucose-1 phosphate	
Glucose-6 phosphate	23
Fructose-6 phosphate	14
Fructose-1.6 diphosphate	45
Acide-3 phosphoglycérique	2
Acide pyruvique	I
Glucose + Na F	59
Témoin	2

<sup>(</sup>  $^{\mbox{\tiny $1$}}$  ) Avec la collaboration technique de  $\mathrm{M}^{\mbox{\tiny $1$}\mbox{\tiny $1$}}$  Micheline Rousseau.

<sup>(2)</sup> B. D. Church et H. Halvorson, *J. Bact.*, 73, 1957, p. 470. (3) H. Halvorson et B. D. Church, *J. Appl. Bact.*, 20, 1957, p. 359.

<sup>(1)</sup> J. Hermier, Comptes rendus, 246, 1958, p. 3298.

- (5) M. Kunitz et M. R. Mc Donald, J. Gen. Physiol., 1946, p. 393.
- (6) J. F. POWELL, J. Gen. Microbiol., 4, 1950, p. 330.

(Station Centrale de Microbiologie et Recherches laitières, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

CANCÉROLOGIE. — Action sur la leucémogenèse des souris AkR de très faibles doses (5 r) de rayons X, reçues à la naissance. Note de MM. Georges Rudali et Jean Reverdy, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'irradiation à la dose de 5 r, de nouveau-nés AkR âgés de 12 à 18 h abrège notablement la latence des leucoses spontanées.

Si l'on irradie des souriceaux AkR âgés de quelques heures, avec des doses uniques de 50-500 r, on modifie chez les survivants à ce traitement, les caractères de la leucémogenèse (1).

Les souris AkR de notre élevage développent spontanément une forte proportion de leucoses lymphoïdes. Toutefois, la fréquence et la latence de l'affection varient selon les sexes : 84 % des femelles présentent celle-là à l'âge de 223 jours en moyenne, tandis que les mâles n'en sont atteints que dans 60 % des cas et à l'âge moyen de 289 jours.

Dans les expériences de Reverdy et coll. (¹) il a été montré qu'une irradiation unique de 50, 100 ou 200 r, administrée à des nouveau-nés AkR, ne modifie pas la leucémogenèse chez les femelles. Chez les mâles, en revanche, une dose aussi faible que 50 r est suffisante pour abréger la latence moyenne.

Il a donc paru souhaitable de rechercher l'action de doses encore plus faibles de rayons X sur des animaux de cette lignée. La dose de 5 r nous a semblé d'autant plus intéressante que, d'après Stewart et coll. (²), l'examen radiologique de l'abdomen des femmes enceintes, prédispose les enfants issus de ces grossesses aux leucémies. Ces auteurs ne précisèrent pas dans leur communication les doses approximatives reçues par les fœtus au cours de ces irradiations. Mais il est connu qu'elles sont susceptibles de varier considérablement, surtout selon le type de l'appareil utilisé. Néanmoins, Ritter et coll. (³) estiment que la dose reçue par le fœtus au cours d'examens fluoroscopiques atteint souvent 3 r.

Nos expériences ont porté sur un total de 186 souris nouveau-nées AkR appartenant à 38 portées. Leur âge au moment de l'irradiation fut de 12 à 18 h au plus. Parmi ces 186 souriceaux, 112 seulement furent irradiés. Les 74 autres, frères et sœurs des précédents et considérés comme témoins, furent simplement éloignés de leurs mères respectives, pendant la même durée que les irradiés. Cette précaution, concernant les témoins, nous a

paru nécessaire pour préciser la mortalité due au seul facteur de l'irradiation, en éliminant comme cause d'erreur possible le facteur « refroidissement » des souriceaux. Les observations concernant cette mortalité infantile seront rapportées ultérieurement.

La technique d'irradiation fut celle utilisée par Reverdy et coll. (1); la durée d'irradiation fut de 3 s. Les différentes manipulations, depuis le moment d'éloignement des nouveau-nés de leurs mères jusqu'à leur retour au nid, requérait en général 10 à 15 min.

Des 112 souriceaux irradiés 42 seulement, 20 mâles et 22 femelles, vécurent plus de 175 jours. Parmi les 74 témoins, 37 atteignirent cet âge.

Leucémogénèse chez des Souris AkR irradiées à la naissance avec 5 r.

Traitement.	Sexe.	Nombre de survivants à 175 jours.	Nombre de leucoses.	Fréquence leucoses (%).	Latence moyenne (leucoses en jours).
Invadiation avec 5 v	10	20	10	50	278
Irradiation avec 5 r	( 9	22	19	86	258
Témoins non irradiés	10	26	11	42	334
remoins non irradies	19	15	11	73	257

La leucémogenèse chez ces animaux est montrée dans le tableau ci-dessus. Il ressort des résultats obtenus que l'apparition est sensiblement plus précoce chez les mâles irradiés que chez les témoins du même sexe. La valeur significative de ce raccourcissement de la latence a été vérifiée d'après les tables de Student (p < 0.01).

En revanche [et comme on devait s'y attendre d'après les résultats de Reverdy et coll. (1)], les femelles restèrent indifférentes à de telles doses.

Ces recherches montrent, sur le plan expérimental, que des doses extrêmement faibles de rayons X, sont capables de modifier la leucémogenèse chez des sujets génétiquement prédisposés.

- (1) J. Reverdy, G. Rudali, J. F. Duplan et R. Latarjet, Le Sang, 29, 1958 (sous presse).
  - (2) A. Stewart, J. Webb, D. Giles et D. Hewitt, *Lancet*, 271, 1956, p. 447.
    (3) V. W. Ritter, S. R. Warren Jr et E. P. Pendergrass, *Radiology*, 59, 1952, p. 238.

(Laboratoire de Génétique de la Fondation Curie et de l'Institut du Radium.)

A 16 h 20 m l'Académie se forme en Comité secret.

## COMITÉ SECRET.

Après discussion, l'Académie des Sciences adopte les suggestions suivantes du Comité consultatif du langage scientifique :

1. Les mots maximum, minimum sont à employer de préférence comme substantifs

masculins. Dans ce cas ils prennent un s au pluriel. On écrira ... des maximums, ... des minimums.

Maximum et minimum ne doivent pas être utilisés comme adjectifs. Dans ce cas on doit utiliser les mots maximal et minimal. (Maximal, Minimal, adjectifs masculins, au pluriel; maximaux, minimaux, au féminin, maximale, minimale, maximales, minimales). On écrira donc « Les maximums atteints par la température dans les journées... » ou « Les températures maximales atteintes au cours des journées... ».

2. D'une façon générale, les termes d'origine latine entrés dans l'usage courant de la langue française doivent suivre les règles de la grammaire française.

Il est recommandé d'écrire:

Optimum (substantif masculin), au pluriel optimums.

L'adjectif correspondant est optimal (optimal, optimaux, optimale, optimales).

Extrémum (substantif masculin), au pluriel extrémums.

Adjectif correspondant : extrémal (extrémal, extrémaux, extrémale, extrémales).

- 3. L'abréviation p. p. m. ne doit pas être utilisée pour remplacer l'expression parties par million. Il faut écrire soit millionième, soit 10<sup>-6</sup>.
- 4. Le terme *parution* ne doit pas être utilisé pour désigner la mise effective à la disposition du public d'un livre ou d'une publication. L'emploi de l'expression *sortie des presses* est conseillé lorsque la date de mise à la disposition du public ne coïncide pas avec la date de publication portée par l'Ouvrage.
- 5. Les sens des termes bibliographie et littérature ne doivent pas être confondus. La littérature relative à une science déterminée est l'ensemble des textes relatifs à cette science sans référence particulière à certains d'entre eux. La bibliographie relative à un sujet déterminé est constituée par l'ensemble des textes ou des ouvrages expressément examinés ou signalés.
- 6. Les sens des mots *datage* et *datation* ne doivent pas être confondus : le *datage* est l'action de porter une date sur un document, tandis que la *datation* est l'action de déterminer ou d'attribuer une date. (La datation d'une couche géologique est l'attribution d'une date à cette couche).
- 7. Le mot *artefact* peut être utilisé dans les différentes sciences avec le sens général de structure ou phénomène d'origine artificielle ou accidentelle rencontré au cours d'une observation ou d'une expérience portant sur un phénomène naturel.
- 8. Il est recommandé en théorie des fonctions d'utiliser l'expression valeur minimante pour désigner la valeur de la variable pour laquelle une fonction est minimale.
- 9. Il est préférable d'écrire champ self-consistant ou autoconsistant plutôt que self consistent pour désigner le champ de force équivalant, pour l'un des constituants d'un ensemble d'éléments en interactions mutuelles, à l'action moyenne sur ce constituant des autres éléments de l'ensemble.

D'une façon générale, le mot anglais self doit être remplacé par le préfixe autotoutes les fois que le mot formé avec self n'est pas introduit d'une façon définitive dans le langage courant.

40. L'emploi du mot *doper* est toléré dans la recherche des semi-conducteurs et dans quelques autres, lubrifiants, catalyse, ..., exclusivement avec le sens d'adjoindre en quantité minime une substance modifiant ou exaltant considérablement certaines propriétés.

L'opération correspondante est le dopage.

- 41. Il est recommandé en Physique nucléaire d'utiliser l'adjectif fissile plutôt que fissible pour caractériser un noyau atomique susceptible de subir la fission nucléaire.
- 12. Le terme photodéplacement doit être utilisé pour désigner le déplacement d'un atome d'un réseau cristallin sous l'action d'un rayonnement.
- 43. Pour les symboles d'orientation, les abréviations l'E, l'O, l'W, pour l'Est et l'Ouest, ne doivent pas être employées. On doit écrire : l'Est, l'Ouest.
- 44. Le terme *montinsule* (substantif féminin) doit être utilisé comme équivalent français du mot *Inselberg* pour désigner une zone de relief localisé se détachant nettement d'une plaine ou d'une région de relief uniforme à la façon d'une île sur la mer.
- 15. L'emploi du verbe transgresser ou de l'expression discorder transgressivement n'est pas admis en Géologie. La transgression désignant le phénomène par lequel une mer gagne ou s'avance sur une zone antérieurement hors de l'eau, il faut écrire les couches ou les formations considérées sont transgressives; la formation X repose en discordance sur la formation Y ou la formation X, transgressive, est en discordance avec la formation Y.
- 16. On doit utiliser l'expression banc induré au lieu de hard ground pour désigner une couche qui lors ou à la suite de son dépôt a acquis des qualités de dureté particulière.
- 47. Le mot *top* ne doit pas être utilisé notamment en géologie des recherches pétrolières pour désigner le sommet ou la clef de voûte d'un pli. Il faut remplacer le mot *top* par *sommet*.
- 48. Il est recommandé d'utiliser le mot *microbiurgie* et non pas *bio urgie* ou *biourgie* pour désigner l'ensemble des connaissances scientifiques et des techniques utilisant des microorganismes dans le but d'effectuer industriellement la transformation d'une matière première.
- 19. Il est attribué à l'avenir le *genre féminin* au mot *enzyme*, l'emploi de ce terme avec le genre masculin étant en contradiction avec toute la terminologie française correspondante qui dérive du terme diastase (féminin) dont l'emploi est actuellement abrogé.
  - 20. L'abréviation diéticien du mot diététicien ne doit pas être utilisée.

La séance est levée à 17 h 10 m.

R. C.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de Janvier 1959. (suite et fin).

Extraits de The Journal of Clinical Investigation, vol. XXXIV, no 3, 1955: The Fate of circulating lactic acid in the human lung, by Avard M. Mitchell, André

Cournand. Vol. XXXVII, nº 1, 1958: The effect of acetylcholine on the human pulmonary circulation under normal and hypoxic conditions, by H. W. Frits jr, P. Harris, R. H. Clauss, J. E. Odell, André Cournand; 2 tirages à part 26,5 cm.

Ventilatory drive in Chronic pulmonary emphysema, by A. P. Fishman, P. Samet, André Cournand, in The American Journal of Medicine, vol. XIX, no 4, 1955; 1 fasc. 27 cm.

The mysterious influence of unilateral pulmonary hypoxia upon the circulation in man, by André Cournand, in Acta Cardiologica, t. X, fasc. 5, 1955; 1 fasc. 24,5 cm.

Influence of acetylcholine on human pulmonary circulation under normal and Hypoxic conditions, by Peter Harris, Harry W. Fritts jr, Roy H. Clauss, James E. Odell, André Cournand, in Proceedings of the Society for Experimental biology and medicine, vol. 93, 1956; I feuillet 26 cm.

Validité et valeur de différentes méthodes d'étude de l'hémodynamique dans ses rapports avec la chirurgie cardiaque, par André Cournand, in Bulletin de l'Académie royale de médecine de Belgique, Ve série, tome XXI, nº 8, 1956. Bruxelles, Imprimerie médicale et scientifique, 1956; 1 fasc. 24,5 cm.

- Pulmonary circulation. Its control in man, with same remarks on methodology, by André F. Cournand, in American Heart Journal, St-Louis, vol. 54, no 2, 1957; 1 fasc. 25,5 cm.

Les prix Nobel en 1956. Control of the pulmonary circulation in man with some remarks on methodology, by André Cournand. Stockholm, 1957; 1 fasc. 24,5 cm.

Allocution prononcée par le professeur André Cournand, Prix Nobel de médecine lors de la remise des insignes du doctorat honoris causa de l'Université de Strasbourg 22 novembre 1957; 1 fasc. multicopié 28 cm.

Physiological principles in the management of pulmonary emphysema, by Peter Harris, André Cournand, in The british Journal of tuberculosis and diseases of the Chest, 1957; I fasc. 25 cm.

Contrôle de la circulation pulmonaire chez l'homme normal, par André Cournand, in Revue française d'études cliniques et biologiques, vol. III, nº 5, 1958; 1 fasc. 27 cm. Normal respiratory and pulmonary circulatory functions, by André Cournand.

D. W. RICHARDS, in The Respiratory System, Part III, s. d.; 1 fasc. 23 cm.

The application of the fick principle to the measurement of pulmonary blood flow, by H. W. Fritts, André Cournand, in Proceedings of the national Academy of Sciences, vol. 44, no 10, 1958; 1 tirage à part 25,5 cm.

A Ciba foundation Symposium on medical biology and Etruscan origins, by G. E. W. Wolstenholme, Cecilia M. O'Connor. London, J. and A. Churchill Ltd, 1959; 1 vol. 21 cm.

Théorie thermodynamique condensée de l'élasticité linéaire, par Maurice Roy; 1 fasc. 27 cm.

Luftfahrtforschung in Frankreich und ihre Perspektivten im Rahmen Europas, von Maurice Roy, in Arbeitsgemeinschaft für forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Heft 69. Köln und Opladen, Westdeutscher Verlag, s. d.; 1 fasc. 24 cm.

Rapport sur la Conférence internationale sur l'information scientifique, organisée à Washington, du 16 au 21 novembre 1958, par Pierre Brygoo; 1 fasc. multicopié 27 cm.

Subject and Author indexes, vol. 5-10, 1951-1956, by Everett J. H. Hoffman. Oak Ridge, Tenn., United States atomic energy Commission, s. d.; 1 vol. 26 cm.